N° d'ordre : 12

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

André CARTILLIER

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU DIHYDROXYDE DE VANADYLE, MISE EN ÉVIDENCE DE COMPOSÉS INTERMÉDIAIRES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Mai 1961

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN — Président

R. PERROT, J. BERNARD — Examinateurs

N° d'ordre : 12

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

André CARTILLIER

Ingénieur-Chimiste I. C. B

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU DIHYDROXYDE DE VANADYLE, MISE EN ÉVIDENCE DE COMPOSÉS INTERMÉDIAIRES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Mai 1961

devant la Commission d'Examen :

MM. R. JACQUEMAIN — Président

R. PERROT, J. BERNARD — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A ma mère,

A ma femme,

A mon frère.

A mon Maitre, Le Professeur J. BERNARD

Pendant mon séjour dans son laboratoire, l'aide et les bienveillants conseils dont il m'a entouré, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude et de ma reconnaissance.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de BESANCON sous la direction de Monsieur le Professeur BERNARD.

Je remercie tous mes camarades du laboratoire qui par leur gentillosse m'ont rendu ce séjour agréable.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mes anciens Professeurs de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de BESANCON toute ma reconnaissance pour les conseils qu'ils m'ont prodigués lors de mes études.

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Messieurs les Professeurs BERNARD et PERROT qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

- I N T R O D U C T I O N -

Dans un article fondamental paru en 1947, Flood et Klepa (1) ont étudié d'une façon détaillée le système héterogène constitué par les cinq combinaisons : V_2O_4 , V_2O_5 , $VOSO_4$, SO_2 et SO_3. Leur but étant essentiellement d'interpréter, par des considérations purement chimiques, le rôle des oxydes de vanadium dans la synthèse de SO_3.

C'est cet article qui nous a suggéré l'orientation générale de notre travail.

Nous nous étions initialement proposé d'étendre les recherches de Flood et Klepa en envisageant, non seulement le comportement des oxydes anhydres en présence de SO_2 et de SO_3, mais aussi celui des hydroxydes correspondants. Le système héterogène V_2O_4, $2H_2O$ - SO_2 gazeux avait en particulier retenu notre attention, non seulement parce qu'il entrait dans le cadre général que nous nous étions fixé, mais aussi parce qu'il nous avait semblé une voie d'accès possible, et peut-être intéressante, aux combinaisons bisulfitiques du vanadium IV, étudiées, mais sans doute pas d'une façon définitive - par Rohrer-Lanford et Kiehl (2) en phase aqueuse homogène.

Le choix de l'hydrate V_2O_4, $2H_2O$ décrit pour la première fois par Gain en 1906 (3) et retrouvé depuis par de nombreux auteurs nous a été suggéré par le fait qu'il s'agit certainement d'une espèce chimique bien définie, alors que les nombreux autres hydrates dont on trouve trace dans la littérature ne présentent certainement pas ce caractère. C'est en particulier le cas pour l'hydrate isolé par Crow (4) et de formule V_2O_4, $7H_2O$.

Le comportement de ce système a effectivement été envisagé dans des conditions variées de température et de pression. Les résultats des nombreuses expériences faites sont cependant fort difficiles à interpréter, et malaisément reproductibles. Tout se passe comme si ces résultats dépendaient dans une large mesure de l' "histoire" de la phase solide.

Il nous est ainsi apparu clairement :

1°) qu'une oxydation, même extrêmement limitée, de la phase solide suffit pour modifier notablement le comportement du système - et une telle oxydation accidentelle est souvent malaisée à éviter.

2°) que la fixation de SO_2 dépend dans une très large mesure du degré d'hydratation de l'hydrate à une température déterminée.

Nous n'exposerons donc pas en détail ces essais. Il est cependant intéressant de rappeler quelques résultats qualitatifs auxquels ils nous ont conduit :

- Il ne semble pas qu'il soit possible d'obtenir par cette voie de combinaisons sulfitiques définies.-
- La fixation de SO_2, qui n'en existe pas moins, s'accompagne toujours d'une diminution du taux d'hydratation de l'hydrate.-
- La déshydratation de la phase solide à une température déterminée est toujours plus facile en présence de SO_2 qu'en l'absence de ce gaz.

Quoiqu'il en soit, il nous a paru plus raisonnable d'abandonner provisoirement ces essais et d'étudier au préalable d'une façon systématique quelques propriétés de l'hydrate-rose de Gain. C'est en celà, en fait, que réside la totalité de notre travail.

Les propriétés envisagées ont été choisies dans la perspective d'une étude ultérieure de l'action de SO_2 et les remarques (1) et (2) faites précédemment expliquent ce choix.

Le plan de notre exposé sera donc le suivant :

Chapitre I : Préparation et identité chimique de l'hydrate rose de Gain

Chapitre II: Etude de la déshydratation de ce corps - mise en évidence d'hydrates intermédiaires

Chapitre III: Etude qualitative des modalités de l'oxydation de V_2O_4 , $2H_2O$

Le chapitre II, trop vaste, a été subdivisé en parties distinctes.

Nous pensions à priori que le sujet était ainsi fort limité. En réalité, il s'est avéré extrêmement vaste et complexe et, comme nous l'exposerons en détail dans la conclusion, nous sommes bien loin de pouvoir considérer que la contribution que nous apportons à ce problème soit complète et définitive.

NOTA : Au cours de ce travail nous appellerons indifféremment hydrates ou hydroxydes les diverses combinaisons que nous avons été amené à décrire. Certaines de ces combinaisons sont vraisemblablement des oxy-hydroxydes ; d'autres, des hydrates d'oxy-hydroxydes, d'autres enfin des hydrates d'oxydes. Il nous a semblé difficile, et sans doute prématuré, d'utiliser une nomenclature plus précise, qui impliquait des idées à priori sur la structure de ces corps.

CHAPITRE I

L'HYDRATE ROSE DE GAIN - PREPARATION ET INDIVIDUALITE

I - HISTORIQUE

Le bihydrate de l'oxyde vanadeux, ou hydrate de vanadyle de formule V_2O_4, $2H_2O$ fut signalé pour la première fois par Berzelins en 1880.

Berzelins (5) neutralisa avec le carbonate de sodium la solution obtenue en réduisant V_2O_5 par l'acide chlorhydrique concentré et l'alcool.

Ce n'est que 80 ans plus tard que Gain (3) en donne une préparation simple et rapide. Il calcine le métavanadate d'ammonium $(NH_4)\ VO_3$ pour obtenir un mélange de tétroxyde et de trioxyde de vanadium (V_2O_4, V_2O_3). Ce mélange qui apparait sous forme d'une poudre bleu-noir et mis en contact dans un ballon bouché, avec une solution saturée, dans l'eau bouillie, d'anhydride sulfureux. Au bout de quelques jours, cette solution prend une belle couleur "bleu azur" qui augmente d'intensité avec le temps. Cette liqueur bleue, donne par ébullition un dépôt cristallin rose de tétroxyde de vanadium bihydraté. Gain appelle ce produit : "acide hypovanadique hydraté".

Parisi (6) en 1928, trouvant l'ébullition de la solution sulfureuse bleue obtenue par Gain, tumultueuse et dangereuse, concentre le liquide à pression réduite sous courant de CO_2. L'opération plus lente, mais plus régulière donne naissance au même composé rose.

Glemser et Schwarzmann (7) utilisent deux modes de préparation distincts : le premier n'est qu'une légère modification de la méthode de Gain ;

le second, par contre est plus original et se ramène à une synthèse directe : ils chauffent à 110° en agitant, un tube scellé contenant un mélange Stoechiométrique de V_2O_5 et de vanadium en poudre en présence d'eau ; après trois semaines de chauffage, ils obtiennent le même produit rose.

II - PREPARATION du "DIHYDRATE ROSE"

Nous avons utilisé comme matière première l'anhydride vanadique pur pour analyse.

Cet anhydride qui se présente sous forme d'une poudre brun jaune, est mélangé avec de l'acide oxalique finement broyé dans la proportion de 1 mole de V_2O_5 pour 2,5 à 3 moles d'$H_2C_2O_4$. Le mélange brun homogène est chauffé dans une capsule. Il se forme rapidement une pâte verdâtre qui bleuit en quelques minutes. Selon Guyard (8) nous obtenons de l'oxalate vanadeux.

Cet oxalate vanadeux est broyé, puis calciné sous courant d'azote vers 265-270°C. On obtient alors une poudre bleu-noir qui doit être un mélange de tètra et de trioxyde de vanadium, car cette calcination s'accompagne toujours d'une réduction.

Le mélange des deux oxydes est mis à digérer dans un ballon contenant de l'eau et où barbote un courant d'anhydride sulfureux. Pour faciliter l'action de l'anhydride sulfureux, on agite.

Au bout de quelques heures, la solution prend une belle teinte bleu azur, qui s'intensifie avec le temps. La poudre bleu foncé se transforme en une poudre plus claire qui selon Gain est un sulfite de vanadyle. Lorsque la couleur de la solution ne change plus, on arrête le courant de SO_2, et l'on filtre pour séparer les impuretés provenant de la calcination de l'oxalate vanadeux (en particulier V_2O_3). Le filtrat est alors porté à l'ébullition. Au début de cette opération, la solution perd de l'anhydride sulfureux, puis ce dégagement cesse, la liqueur devient de plus en plus foncée et commence à se troubler en déposant une fine poudre qui s'attache aux parois du ballon et rend l'ébullition tumultueuse.

Pour éviter les soubresauts assez violents qui se produisent souvent, il est bon d'employer un ballon à col large, de mettre quelques billes de verre et d'agiter de temps en temps.

Au moment ou apparaît le dépot, la liqueur contient en dissolution un sulfite de vanadium de formule probable V_2O_4, $2SO_2$, nH_2O. Ce sulfite décomposé par la chaleur perd du SO_2 et l'hydrate rose se dépose.

L'ébullition se prolongeant, le dépot augmente. La liqueur devient de plus en plus sombre, sa couleur variant du vert foncé au bleu foncé, ou même au noir.

Lorsque le liquide a pris cette teinte foncée, ce qui demande de 30 à 45 minutes, on arrête le chauffage.

Pendant le refroidissement, la quantité de produit déposé augmente et prend une belle teinte rose violacée.

Ce produit précipité est filtré puis séché. Une fois sec, on obtient une belle poudre "lie de vin" qui analysée répond à la formule : V_2O_4 , $2H_2O$.

Au liquide filtré, on ajoute un nouveau mélange des deux oxydes V_2O_4 et V_2O_3 et l'on peut recommencer l'opération.

Gain indique même, que cette liqueur filtrée, soumise à un nouveau courant d'anhydride sulfureux, reprend sa couleur bleu azur, et qu'une nouvelle ébullition redonne du précipité et que cette opération répétée plusieurs fois permet d'épuiser presque complètement la liqueur de tout l'acide hypovanadique qu'elle contient.

On peut remarquer que Parisi (6) trouvant l'ébullition "dangereuse pour l'opérateur" concentre la liqueur à pression réduite sous courant de CO_2. L'opération est sans doute plus régulière mais très longue. Aussi nous avons préféré la méthode de Gain, qui tout en étant parfois accompagnée de secousses violentes est un moyen rapide d'obtention du produit rose.

Au cours des divers essais qui nous avons effectués, il ne nous est jamais arrivé d'incidents justifiant les craintes de Parisi.

Nous avons réalisé cette synthèse de nombreuses fois, et le produit final séché a toujours présenté le même aspect : poudre rose très fine.

III - INDENTIFICATION & INDIVIDUALITE DE L'HYDRATE ROSE DE GAIN

Il s'agissait d'abord de vérifier que, qu'elles qu'aient été les conditions précises dans lesquelles la préparation a été effectuée, on obtenait toujours un corps ayant la même composition stoechiométrique. Nous avons donc été contraints de mettre d'abord au point une méthode d'analyse des divers échantillons.

Puis, afin de confirmer l'individualité de ce corps, nous avons cherché par l'emploi de diverses méthodes physiques (rayons X, densités, susceptibilité magnétique) à montrer qu'il présentait toujours les mêmes caractéristiques.

Nous envisagerons sucessivement :

- les méthodes d'analyse chimique utiliséeet la composition stoechiométrique
- les caractéristiques physiques du composé et leur reproductibilité

a) Méthodes d'analyse et formule globale :

Les méthodes de dosage de vanadium que l'on trouve dans la littérature servent la plupart du temps à doser cet élément dans les minerais, les aciers, les pétroles, etc... Ces méthodes étant, assez souvent compliquées, peuvent être simplifiées afin d'être appliquées aux composés oxygénés du vanadium seul .

Presque tous les procédés chimiques ou physico chimiques de dosage peuvent être utilisés, cependant les méthodes volumétriques s'avèrent les plus rapides et sont suffisamment précises pour nos travaux. Ces méthodes sont simples et se résument en trois procédés (9)

- titrage du vanadium pentavalent par le sel ferreux
- titrage du vanadium tétravalent par le permanganate
- titrage du vanadium pentavalent par iodométrie .

Les méthodes potentiométriques sont souvent intéressantes, car elles permettent de connaître, outre la teneur en vanadium, ses différents états d'oxydation. En particulier la méthode potentiométrique au cerium (10) permet de se rendre compte facilement et rapidement des degrés d'oxydation du vanadium dans ses composés.

Dans le cas particulier envisagé ici, la méthode au permanganate est le mode de dosage le plus simple et le plus rapide.

Mode opératoire : le dihydrate de l'oxyde vanadeux est dissous à chaud dans l'acide sulfurique dilué à 25 %. La liqueur obtenue a une belle couleur bleue pure. On laisse refroidir vers 60 - 70°C et on titre avec une solution de permanganate de potassium décinormale.

Au cours du dosage la solution devient jaune pâle (passage au degré d'oxydation 5) et lorsqu'on arrive au point équivalent une goutte de permanganate la colore en rose

$$5V^{4+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 5V^{5+} + 8H_2O \quad .$$

On peut dire que 1 cm^3 de solution décinormale de $KMnO_4$ correspond à 5,095 mg de vanadium métal ou à 10,95 mg de V_2O_4 , $2H_2O$.

Un tel dosage donne une assez bonne précision, en effet, un essai contenant 200 mg de V_2O_4 , $2H_2O$ utilise environ 10 cm^3 de solution décinormale de $KMnO_4$. La précision de la burette ne dépassant pas 0,05 cm^3, on connaitra la teneur en vanadium ou en oxyde vanadeux à 0,5% prés.

Lorsque le produit est un mélange de sels de vanadium aux degrés d'oxydation 4 et 5, on opère comme suit : on dissout le produit dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25%. Une partie de cette solution sera dosée comme il est indiqué ci-dessus, elle donnera la quantité de vanadium IV. Une deuxième partie sera réduite par passage d'un courant de SO_2 jusqu'à ce que la solution devienne d'un bleu pur, ce qui nécessite environ 10 minutes. Il y a réduction du vanadium V à l'état de cation vanadyle

$$V_2O_5 + H_2SO_4 + H_2SO_3 \longrightarrow 2VOSO_4 + 2H_2O$$

On porte à l'ébullition pour chasser SO_2. On reconnait la fin de cette opération lorsque le gaz dégagé ne décolore plus une solution sulfurique diluée de permanganate de potassium.

Après avoir laissé refroidir vers 60 - 70°C , on titre le vanadium par une solution décinormale de $KMnO_4$. On obtient ainsi la quantité de vanadium totale contenue dans l'échantillon.

Par différence, avec le résultat obtenu lors de la première opération, on a la quantité de vanadium V.

Le procédé de dosage est donc le suivant :

1°- L'échantillon étant pesé initialement, on détermine la quantité de vanadium IV qu'il contient par manganimétrie.

2°- En réduisant la liqueur précédente par SO_2 comme nous venons de le voir, on détermine la quantité totale de vanadium contenue dans l'échantillon.

Signalons, tout de suite, que dans tous ces dosages, les deux résultats 1 et 2 coïncident aux erreurs d'expériences près, donc la totalité du vanadium se trouve dans l'hydrate rose au degré d'oxydation IV.

3°- On peut déterminer indirectement par différence entre le poids de l'échantillon initial et le poids calculé de V_2O_4 contenu dans celui-ci, le poids d'eau qu'il renferme.

Il est d'ailleurs possible de confirmer le résultat de cette dernière mesure par une déshydratation complète de l'échantillon de départ (cf. chapitre II. Etude de la déshydratation sous vide de V_2O_4 , $2H_2O$.)

Résultats : la formule globale du produit initial peut donc toujours se mettre sous la forme V_2O_4 , n H_2O.

On observe que la valeur de n n'est pas constante, mais qu'elle est toujours supérieure à 2 si les échantillons ne sont pas au préalable séchés sous vide. Mais si on procède à un tel sèchage, on trouve toujours que le produit correspond à la formule V_2O_4 , $2H_2O$.

Nous donnons ci-dessous deux résultats d'analyses relatives à deux échantillons préalablement séchés sous vide :

1°) Poids de V_2O_4 , $2H_2O$ à doser : 112,8 mg. L'oxydation nécessite 10,35 cm^3 de $KMnO_4$(0,1N), d'où le poids de V_2O_4, $2H_2O$ calculé 113,3 mg. Erreur 0,5%

2°) Pesée : 61,2 mg V_2O_4, $2H_2O$. Il faut 5,58 cm^3 de $KMnO_4$ (0,1 N)

Le calcul donne 61,1 mg de V_2O_4, $2H_2O$. Erreur : 0,2%

Conclusion : L'analyse chimique donne toujours pour ce produit rose une formule globale en accord avec celles indiquées par Gain, Glemser et Swarzmann. Elle prouve aussi que l'échantillon laissé à l'air fixe rapidement de l'eau par adsorption. Enfin elle montre que nous avons préparé un hydrate parfaitement bien défini que l'on peut écrire sous la forme V_2O_4 , $2H_2O$.

b) Contrôle de l'individualité par méthodes physiques :

Etude radiocristallographique : V_2O_4 , $2H_2O$ se présente sous forme d'une poudre très fine, qui examinée au microscope ne présente aucune forme cristalline identifiable. Nous avons d'abord cherché à déterminer son spectre de rayons X.

L'appareil utilisé est un appareil Beaudoin à anticathode de cuivre. Tous les diagrammes décrits ultérieurement sont des diagrammes de poudres obtenus par la technique Seeman-Bohlin.

Les clichés présentent sur un fond assez sombre une dizaine de raies bien définies et reproductibles d'un échantillon à l'autre. Malheureusement ces raies sont assez larges et il est difficile de déterminer avec précision les valeurs de θ correspondantes. Ceci indique une cristallisation imparfaite des échantillons étudiés.

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible d'obtenir des échantillons mieux cristallisés en leur faisant subir un recuit prolongé en tube scellé dans l'eau bouillie à des températures comprises entre 100 et 185°C. Une méthode de cristallisation à peu près analogue à celle-ci fut utilisée par Glemser et Schwarzmann (7) (nous ignorions d'ailleurs ces travaux lorsque nous avons tenté cette série d'expériences), qui obtinrent pour la première fois V_2O_4, $2H_2O$ bien cristallisé en le maintenant en suspension pendant 24 heures sous courant d'azote dans une solution de NaCl concentrée portée à l'ébullition.

Comme ces auteurs nous obtenons à des températures plus élevées, voisines de 170°C, d'excellents diagrammes de poudres. La position des raies et leurs intensités relatives est en parfait accord avec les résultats obtenus par Glemser et ses collaborateurs. Voici le tableau des valeurs numériques correspondantes

N°	Intensité	θ en grades	d	N°	Intensité	θ en grades	d
1	9	7,66	6,42	9	2	20,62	2,43
2	9	9,42	5,17	10	1	22,08	2,26
3	3	11,35	4,34	11	1	24,99	2,01
4	2	13,85	3,56	12	1	26,24	1,92
5	9	15,46	3,20	13	0,5	27,29	1,84
6	8	16,87	2,93	14	2	32,92	1,56
7	3	18,64	2,66	15	4	33,95	1,51
8	10	20,20	2,46	16	1	36,25	1,42

Ce diagramme est d'ailleurs représenté sur la figure D.

Toutefois quelques échantillons recuits à la température de 185° - 190°C durant 56 heures ont montré l'existence d'un phénomène nouveau : alors qu'à température inférieure on n'obtient que les raies de V_2O_4, $2H_2O$, à cette température, il apparaît en plus, très faiblement, les raies les plus intenses du spectre de V_2O_4 anhydre. Il y a donc, à partir de cette température, une déshydratation très lente, mais effective de l'hydrate de départ, ce que confirme d'ailleurs le léger changement de teinte observé dans ces conditions : l'échantillon passe du rose au lilas légèrement bleuté.

Quoiqu'il en soit, nous sommes donc certains :

- que V_2O_4, $2H_2O$ est un composé cristallin ayant une structure bien définie
- que V_2O_4, $2H_2O$ en tube scellé reste stable jusqu'à une température de l'ordre de 180° - 190°C

Le manque de moyens techniques suffisants, et l'absence de monocristaux, nous a empêché d'étudier de façon plus complète cette structure.

Etude de la densité : il nous a semblé intéressant de déterminer la densité de ces échantillons et de voir si cette grandeur était reproductible.

La mesure des densités à été faite par une méthode micropycnométrique préconisée par M.Lafitte (11), le liquide utilisé étant l'orthodichlorobenzène.

Pour deux échantillons différents nous avons obtenus :

$$d = 2,599$$
$$d = 2,602$$

Nous avons tenu à vérifier ces résultats en employant la méthode de flottation des minéralogistes (12) avec un mélange liquide formé de bromoforme et de benzène. Ces essais confirment les résultats précédents.

On peut donc admettre que la densité de V_2O_4 , $2H_2O$ est :

$$d = 2,60 \pm 0,03$$

Signalons toutefois qu'un échantillon recuit à température élevée (180-190°C) présente une densité supérieure, de l'ordre de 2,65, ce qui peut s'expliquer à la fois par le remaniement du réseau cristallin au cours du recuit, et par la déshydratation observée dans ces conditions.

Etude de la susceptibilité magnétique : enfin, nous avons obtenu pour la première fois la courbe de susceptibilité magnétique de cet hydrate. Les mesures ont été effectuées suivant la méthode de Faraday (13).

La variation de la susceptibilité de V_2O_4 , $2H_2O$ est une fonction presque linéaire de la température (courbes 6) que l'on peut mettre sous la forme :

$$\chi = - 0{,}625 \cdot 10^{-8} T + 6{,}20 \cdot 10^{-6} .$$

Ce résultat est assez surprenant car on s'attendrait plutôt à ce que la susceptibilité se représente par la forme classique

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Conclusion : Si l'analyse chimique volumétrique laisse prévoir que le dihydrate de l'oxyde vanadeux a une composition bien déterminée, les mesures physicochimiques entreprises ci-dessus, nous permettent d'affirmer que nous avons un composé parfaitement défini. Ce corps pouvant s'écrire comme l'ont fait Gain, Glemser et Schwarzmann sous la forme globale V_2O_4 , $2H_2O$.

CHAPITRE II - PREMIERE PARTIE

ETUDE STATIQUE PREALABLE DES TENSIONS DE VAPEUR

Le composé V_2O_4, $2H_2O$ se déshydrate aisément sous l'action de la chaleur. Toutefois, les auteurs qui ont étudié cette déshydratation ne semblent pas d'accord sur ses modalités :

Gain (3) affirme que la déshydratation a lieu en deux temps et qu'il existe un composé stoechiométrique intermédiaire de formule V_2O_4, H_2O

Glemser (7) et Mme Cabannes-Ott (14) étudiant cette déshydratation par une méthode dynamique (thermobalance) ne retrouvent et ne cherchent d'ailleurs pas à retrouver ce corps, que Gain à notre connaissance est le seul à avoir signalé.

Une étude systématique de la déshydratation se devait de comprendre la recherche de ce composé intermédiaire.

Il nous a semblé que la façon le plus directe d'aborder le problème était de déterminer les tensions de vapeur d'eau en équilibre avec les phases solides à diverses températures.

En admettant l'existence de la phase intermédiaire prévue par Gain il doit exister deux réactions d'équilibre indépendantes :

$$V_2O_4 , 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 , H_2O + H_2O$$

$$V_2O_4 , H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 + H_2O$$

Dans un premier domaine et pour des températures inférieures à 140°C, on devrait avoir un système monovariant, les phases solides en présence étant constituées par V_2O_4 , $2H_2O$ et V_2O_4 , H_2O et la phase vapeur par H_2O.

S'il en est ainsi :

1) La tension de vapeur doit avoir une valeur bien déterminée à une température donnée à priori.
2) Si l'on fait le vide sur le système, la tension de vapeur doit reprendre, lorsque l'équilibre est à nouveau atteint, la même valeur.

Il en est de même dans un domaine de température nettement supérieure à 140°C, les phases solides en présence étant alors constituées par V_2O_4 , H_2O et V_2O_4.

La coexistence des trois solides : V_2O_4 , $2H_2O$, V_2O_4, H_2O et V_2O_4 ne pourrait avoir lieu qu'à une température bien définie, on aurait alors un système nullivariant.

Pour vérifier ces prévisions nous avons réalisé l'appareil suivant

I - Description de l'appareil utilisé

1) Principe Le principe adopté est classique ; le produit est contenu dans un tube laboratoire (préalablement vidé), relié à un manomètre et porté à une température déterminée t. A l'équilibre, on note la pression.

2) Description de l'appareil :

L'appareil se compose de trois parties :

- une partie thermostatée comprenant : le tube laboratoire T, et le tube en U contenant du mercure permettant d'égaliser les pressions intérieures et extérieures
- un manomètre à vide à mercure M, réglable par l'intermédiaire de l'ampoule A et permettant de connaître à chaque instant la tension de vapeur règnant à l'intérieur du tube T.
- enfin un cathétomètre permettant d'effectuer les lectures, avec une bonne précision.

3) Fonctionnement de l'appareil :

Le produit à étudier est introduit dans le tube laboratoire T par l'orifice S.

L'appareil est ensuite monté comme l'indique la fig. A.

On réalise le vide à l'intérieur par le tube S. Lorsque la pression devient nulle dans le tube T, les niveaux du mercure s'égalisent presque dans les deux branches du manomètre à vide M. Dans le tube t, il reste un peu d'air dont la pression est équilibrée par la colonne de mercure correspondant à la différence de niveau du mercure dans les deux branches du tube en U.

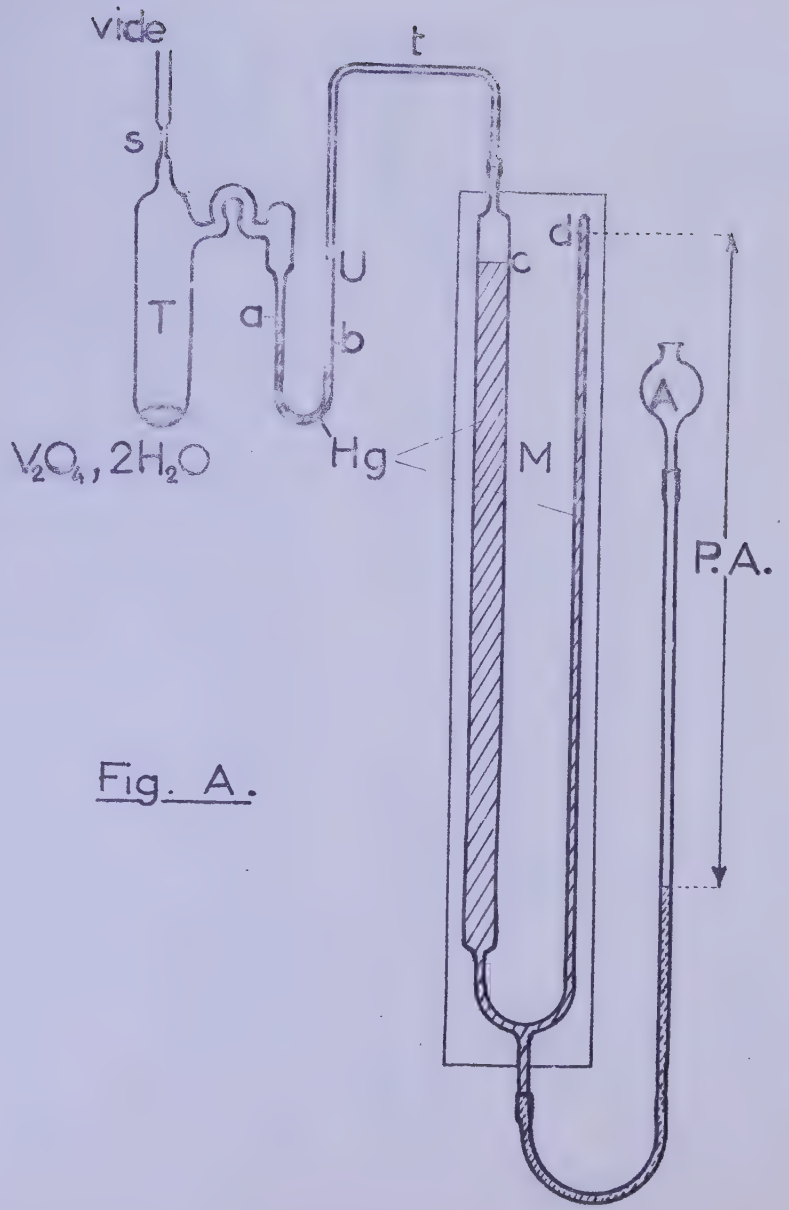


Fig. A.

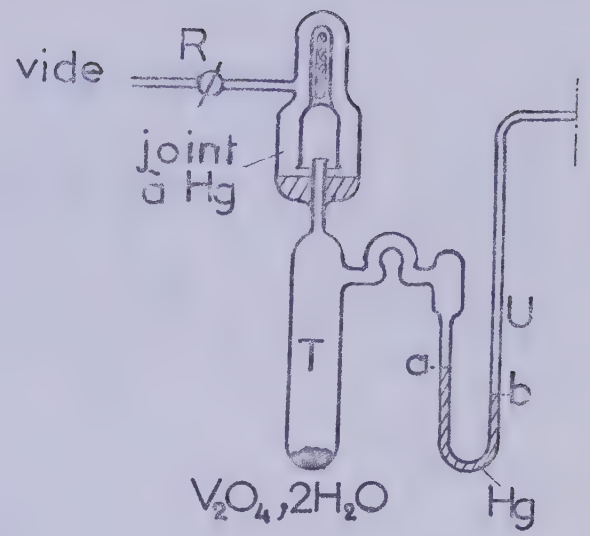


Fig. B.

Mesure des tensions de vapeur.

On a ainsi :

pression en "b" = pression en "c" = pression de l'air résiduel contenu en t -

Lorsque le vide règne dans le tube laboratoire T on a :

pression en "a" = pression en "d" = 0
et hauteur de Hg ("a" - "b") = hauteur de mercure ("d" - "c")

Lorsque cette dernière condition est réalisée, ce que l'on vérifie à l'aide du cathétomètre, on soude en S. L'appareil est alors prêt à fonctionner.

On plonge la partie thermostatée (tube T et tube en U) dans le bain thermostatique qui est porté à la température désirée. L'échantillon ainsi chauffé perd de l'eau qui crée une certaine pression dans le tube laboratoire. C'est cette pression p_{H_2O} obtenue à l'équilibre que nous allons mesurer.

Lorsque la pression augmente à l'intérieur du tube T, on constate une variation de la pression de l'air résiduel subsistant en t. Les niveaux de mercure en "a", "b" et "c" varient.

Après un temps de chauffage assez long, l'équilibre est établi, on doit donc effectuer la lecture.

Grâce au mercure "mobile" contenu dans l'ampoule A, on amène les niveaux "a" et "b" du mercure dans un même plan horizontal. La vérification de l'horizontalité de ces 2 niveaux se fait à l'aide du cathétomètre.

Lorsque cette opération est effectuée, on a :

pression en "a" = pression en "b"
= pression en "c"
= hauteur de Hg ("d" - "c")

La tension de vapeur p_{H_2O} du produit à la température envisagée est donnée simplement par la hauteur "c" "d", que l'on mesure avec le cathétomètre.

Il reste à faire une correction qui est due à la tension de vapeur du mercure p'_{Hg} à la température de l'expérience. Cette pression p'_{Hg} nous est donnée par une table de constantes. La tension de vapeur d'eau à l'équilibre p_{H_2O} du produit est :

$$p_{H_2O} = \text{hauteur "cd"} - p' \ .$$

Si l'on veut étudier la réversibilité de la réaction, après chaque éssai effectué à une température donnée, on laisse l'équilibre se réaliser à température ambiante. Lorsque le nouvel équilibre est atteint, une lecture analogue à la précédente nous donne la tension de vapeur d'eau résiduelle p_{2H_2O}.

Afin de vérifier si après avoir fait le vide, la tension de vapeur du système reprend bien la même valeur à la même température, ce qui est certainement la meilleure méthode pour controler la monovariance du système, nous avons été obligé de modifier légèrement l'appareil précédemment décrit.

Au-dessus du tube T une trappe à mercure facilement maniable de l'extérieur grâce à un système magnétique permet lorsqu'on le désire de mettre le tube T en communication avec le vide (fig. B).

Cet appareil nous permet de mesurer jusqu'à 180° environ avec une précision de 0,2mm (la précision du cathétomètre étant de 0,1mm), les [illegible] tensions de vapeur de V_2O_4 , $2H_2O$ en fonction de la température.

Il permet aussi, par la possibilité de réaliser le vide à chaque instant, de connaître la variance du système.

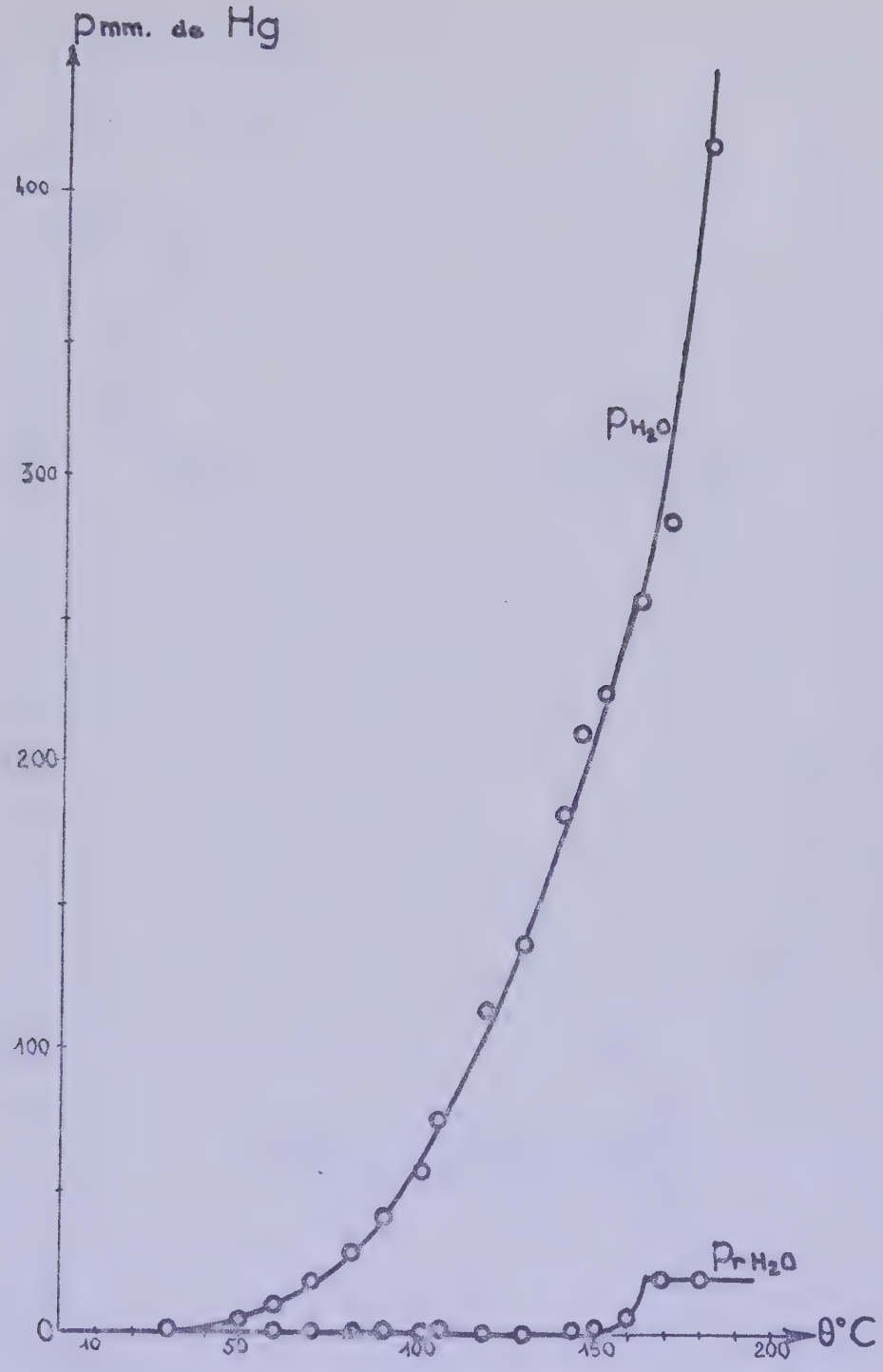
II - Les résultats obtenus et leur discussion

Au dessous de 50°C, la déshydratation est négligeable même au bout de 8 heures, durée habituelle de l'essai.

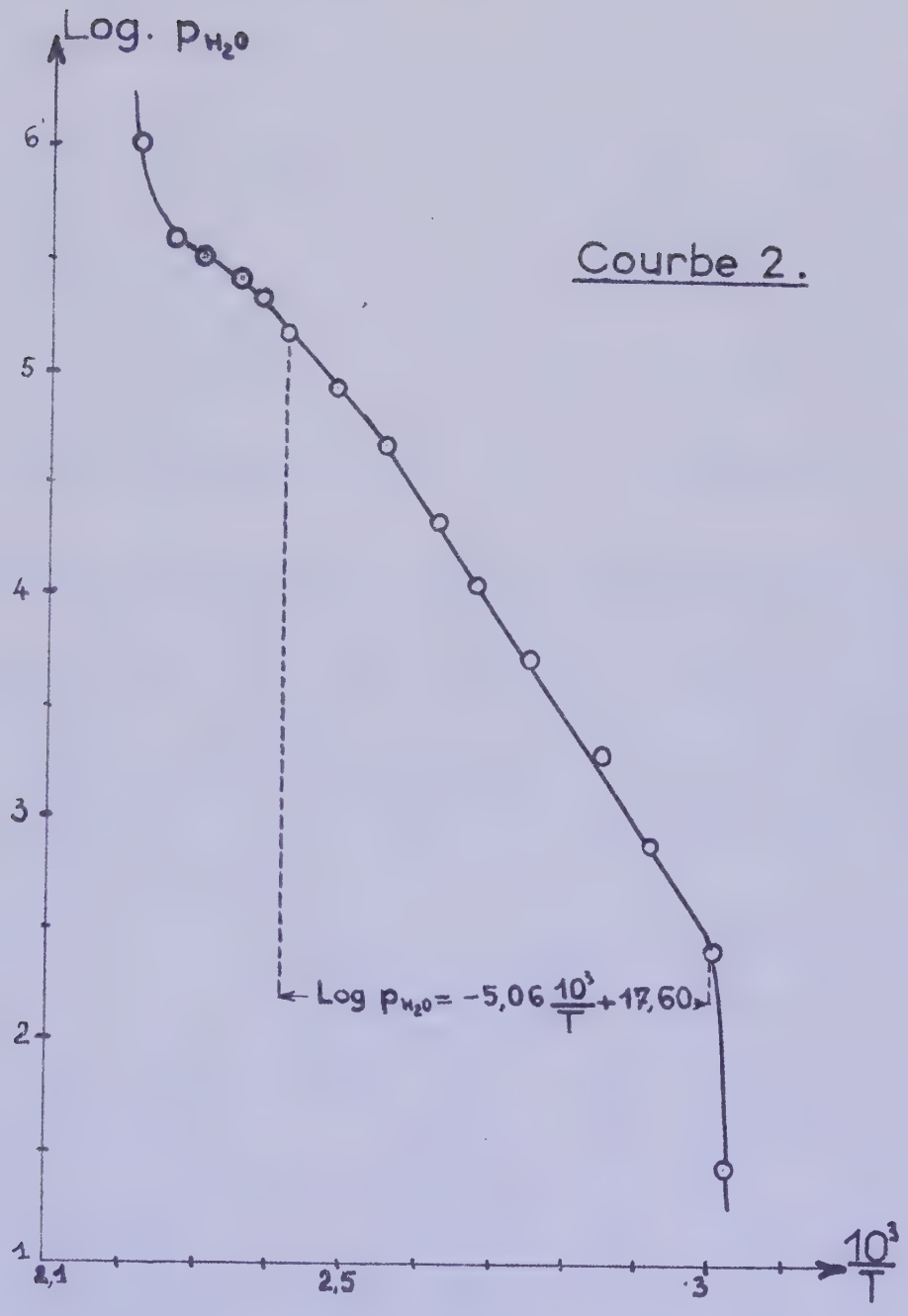
θ° C	T°K	p_{H_2O} en mm Hg	p_{2H_2O} en mm Hg (t ≃ 20°C)	Log p_{H_2O}	Lp_{H_2O}	Remarques
51	324	4,2	0	0,623	1,433	
60	333	11,3	0	1,053	2,422	
70	343	18,2	0	1,260	2,898	
81	354	27,6	0	1,441	3,314	équilibre reversible
91	364	39,9	0	1,601	3,687	
101	374	57,5	0	1,760	4,048	
106	379	76,8	0	1,885	4,335	
108	391	113,4	0	2,054	4,724	
129	402	136,7	0	2,136	4,913	
140	413	183,1	0	2,263	5,205	
145	418	211,2	0,3	2,325	5,347	
152	425	226,2	1	2,355	5,416	
161	434	257,7	1,9	2,411	5,545	équilibre non reversible
169	442	286,8	17,9	2,458	5,633	
180	453	418,4	20	2,622	6,031	

1) Courbe d'équilibre $p = f(\theta)$: la courbe $p_{H_2O} = f(\theta)$ représentant la variation des tensions de vapeur en fonction de la température semble continue dans tout le domaine de température envisagé.

La courbe Log $p_{H_2O} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, par contre, se présente jusqu'à 140°C sous forme de droite. A partir de cette température, la fonction est représentée par une courbe continue non rectiligne. Ce changement d'allure semble indiquer qu'il se produit vers cette température un phénomène particulier.



Courbes 1.



Courbe 2.

D'autre part, jusqu'au voisinage de 145°C, la tension de vapeur des échantillons ramenés ultérieurement à la température de la salle est nulle. Dans ce domaine la réaction :

$$V_2O_4, 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_4, xH_2O + (2 - x) H_2O$$

est donc réversible.

Par contre si l'échantillon a été préalablement porté au dessus de cette température, il subsiste, à la température de la salle, une tension résiduelle qui croît rapidement de la valeur 0 à 145°C, jusqu'à la valeur 20 mm atteinte pour 160°C. Au dessus de cette température, la tension résiduelle reste constante et égale à 20 mm, ce qui est tout à fait normal puisque ce chiffre représente justement la tension d'équilibre de l'eau et de sa vapeur à la température de la salle. Il y a donc à partir de cette température condensation d'une partie de la vapeur d'eau formée. Il y a donc dans ce domaine irréversibilité de la réaction de déshydratation.

2) Contrôle de la constance de la tension de vapeur à une température donnée :

On ne s'intéresse qu'au domaine de réversibilité (températures inférieures à 145°C). Pour une même température, on s'attendrait normalement au fait suivant : en réalisant le vide au dessus de la phase solide, après avoir laissé l'équilibre à nouveau se rétablir, on devrait obtenir la même tension de vapeur. En fait il n'en est pas ainsi, puisque à 97°C, nous avons les résultats suivants :

	Durée de chauffage laissé chaque fois après avoir effectué le vide	p_{H_2O} en mm Hh
1ère opération	13 heures	39
2ème opération	24 heures	16
3ème opération	24 heures	12,2
4ème opération	24 heures	11,9
5ème opération	24 heures	9,4
6ème opération	24 heures	9,1
7ème opération	24 heures	6,8

Autrement dit, le schéma simple proposé au début ne saurait être admis sans discussion. Ainsi la courbe $p_{H_2O} = f(\theta)$ présentée précédemment comme une courbe d'équilibre, n'en est sans doute pas une.

Il nous a cependant paru intéressant d'appliquer à cette courbe la relation de Clapeyron pensant que nous pourrions en déduire un ordre de grandeur de l'enthalpie de déshydratation dans le domaine 50-145°C.

Le calcul donne $\Delta H = 10$ kilocalories.

Il est remarquable que cette valeur soit voisine de l'enthalpie de vaporisation de l'eau $\Delta H_{100} = 9,7$ Kcal. Il ne saurait s'agir d'une coïncidence et l'on est amené à penser que la molécule d'eau qui disparait de la phase solide au cours de la réaction

$$V_2O_4 , 2H_2O \longrightarrow V_2O_4 , xH_2O + (2 - x) H_2O \qquad (1)$$

préexistait à l'intérieur du réseau cristallin de l'hydrate rose et n'était liée aux ions voisins que par des forces assez faibles, vraisemblablement des liaisons hydrogènes.

Le fait que cette tension de vapeur ne reprenne pas la même valeur après que l'on a fait le vide n'est pas non plus, malgré les apparences, en contradiction avec l'existence d'un système monovariant tel que (1). Il est plus probable que l'équilibre vrai entre la phase solide et la phase vapeur ne peut s'établir qu'au bout d'un temps exagérément long. On connait en effet de nombreux exemples où l'équilibre vrai entre une phase solide et une phase vapeur possède une telle propriété quoique le système soit indiscutablement monovariant.

Nous avons en particulier le cas des composés clathrates : on a cherché par exemple à déterminer par tensiométrie directe, la courbe d'équilibre entre l'hydroquinone-argon et l'argon sans y parvenir. On n'a pu accéder à un tel équilibre qu'en ajoutant un troisième corps en phase liquide, dont le rôle d'après les auteurs semble être celui d'un catalyseur d'équilibre (15).

Pour incomplète et sujette à caution qu'elle soit, cette étude préalable indispensable nous a montré que :

- qu'il n'y avait pas une courbe "d'équilibre" unique, mais bien deux courbes distinctes, donc certainement deux étapes distinctes dans la déshydratation. La température à laquelle se produit ce

changement de régime étant voisine de 145°C et sans doute un peu inférieure (il est difficile d'apprécier avec précision le début du phénomène d'hystèrèse précédemment décrit). Ce résultat fondamental semble en accord avec les résultats obtenus par Gain.

- que l'eau mise en jeu au cours de la première étape était probablement de l'eau préexistant à l'intérieur du réseau.

On peut tenter cependant d'interpréter déjà le changement de régime obtenu à 145°, cette interprétation restant bien entendue hypothétique. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre le schéma proposé par Gain.

$$V_2O_4 , 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 , H_2O + H_2O$$

$$V_2O_4 , H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 + H_2O$$

Les conditions $p_{H_2O} = 211$ mm , $\theta = 145°C$ correspondraient alors au point triple du système V_2O_4 , $2H_2O - V_2O_4$, $H_2O - V_2O_4$ et H_2O.

Malheureusement, cette interprétation simple ne saurait être exacte ; En effet dans les conditions opératoires utilisées :

- volume du tube laboratoire : environ 100 cm^3
- poids de l'échantillon introduit : environ 1,5 gramme.

Il est facile de voir que la quantité d'eau présente dans la phase vapeur au voisinage et un peu au dessus du "point triple" est extrêmement faible. Le calcul donne un nombre de mole d'eau vaporisées de l'ordre de $\frac{20}{22\,400}$. Il n'est donc pas pensable que pour une température supérieure mais voisine de 145°C, la phase V_2O_4 , $2H_2O$ ait totalement disparu.

Il faut bien cependant, pour expliquer l'hystérèse, admettre qu'à cette température, il y ait eu modification des phases solides en présence. On peut penser à une transformation allotropique de V_2O_4 , $2H_2O$, mais l'étude faite dans le paragraphe précédent montre que cette hypothèse est en fait improbable puisque ce dihydrate est stable jusqu'à une température de l'ordre de 180-190°.

L'hypothèse d'un changement allotropique du composé intermédiaire que nous écrirons V_2O_4 , xH_2O et non V_2O_4 , H_2O puisqu'au fond, nous avons aucune possibilité d'évaluer la valeur de x, semble plus plausible et susceptible d'interpréter correctement les faits observés. Nous proposons donc comme hypothèse de travail le schéma suivant :

- pour la première phase de la réaction (50 - 145°C)

$$V_2O_4 , 2H_2O \rightleftharpoons (V_2O_4 , x\,H_2O)_1 + (2 - x)\,H_2O$$
$$0 \leqslant x < 2$$

- pour la seconde phase, une transformation allotropique réversible

$$(V_2O_4 , x\,H_2O)_1 \rightleftharpoons (V_2O_4 , x\,H_2O)_2$$

Cette seconde réaction ayant lieu à partir de 145°C.

Les conditions opératoires 145°C, 211 mm de mercure, correspondent alors effectivement à un point triple :

$$V_2O_4 , 2H_2O - (V_2O_4 , H_2O)_1 - (V_2O_4, H_2O)_2 - H_2O$$

Au dessus de 145° nous n'avons plus en présence que les deux phases solides $(V_2O_4 , 2H_2O)$,$(V_2O_4 , H_2O)_2$ et la phase vapeur H_2O.

Le système redevient alors monovariant quoique la quantité d'eau formée reste faible.

L'hystèrèse s'explique alors très bien en admettant que la variété (1) soit susceptible de fixer à nouveau de l'eau pour redonner V_2O_4, $2H_2O$

$$(V_2O_4 , xH_2O)_1 + (2 - x)\,H_2O \longrightarrow V_2O_4 , 2H_2O$$

Tandis que la variété (2) est elle incapable dans ces conditions opératoires de fixer à nouveau de l'eau.

Remarquons encore une fois que de toute façon x ne peut être déterminé par la méthode utilisée, d'où la nécessité d'envisager d'autres procédés d'étude dans la partie suivante.

CHAPITRE II - SECONDE PARTIE

DISPOSITIF EMPLOYE POUR L'ETUDE DE LA DESHYDRATATION

L'étude statique précédente ne nous donne pas de renseignements suffisants et suffisamment précis pour pouvoir tirer des conclusions valables. Nous devons donc reprendre le problème en étudiant d'une façon systématique le cinétique de la déshydratation. Il semble à priori que des courbes isothermes pouvant donner des renseignements d'ordre cinétique plus directement utilisables et plus faciles à interpréter que ceux obtenus par la méthode statique.

I - PRINCIPE DE LA METHODE

L'étude cinétique de la déshydratation de l'oxyde vanadeux dihydraté a été effectuée à l'aide de la balance de Mac Bain.

Cet appareil de principe très simple puisqu'il s'agit d'un dynamomètre permet de connaitre suivant les élongations du ressort la perte ou le gain de poids que subit l'échantillon étudié.

On peut par exemple étudier aisément des déshydrations et des réhydratations isothermes en atmosphère controlée, ce qui est assez malaisément réalisable avec des thermobalances classiques.

II - DESCRIPTION DE L'APPAREIL : figure C

La balance de Mac Bain se compose de plusieurs parties ayant chacune un rôle bien défini. On distingue :

- tout d'abord la partie principale de l'appareil qui comprend une colonne C surmontant un tube-laboratoire. C'est à l'intérieur de ceux-ci que le ressort de silice étalonné R jouant le rôle de dynamomètre est suspendu.
- un dispositif comportant tubulures et robinet permet l'obtention du vide ou l'introduction de différentes atmosphères gazeuses.

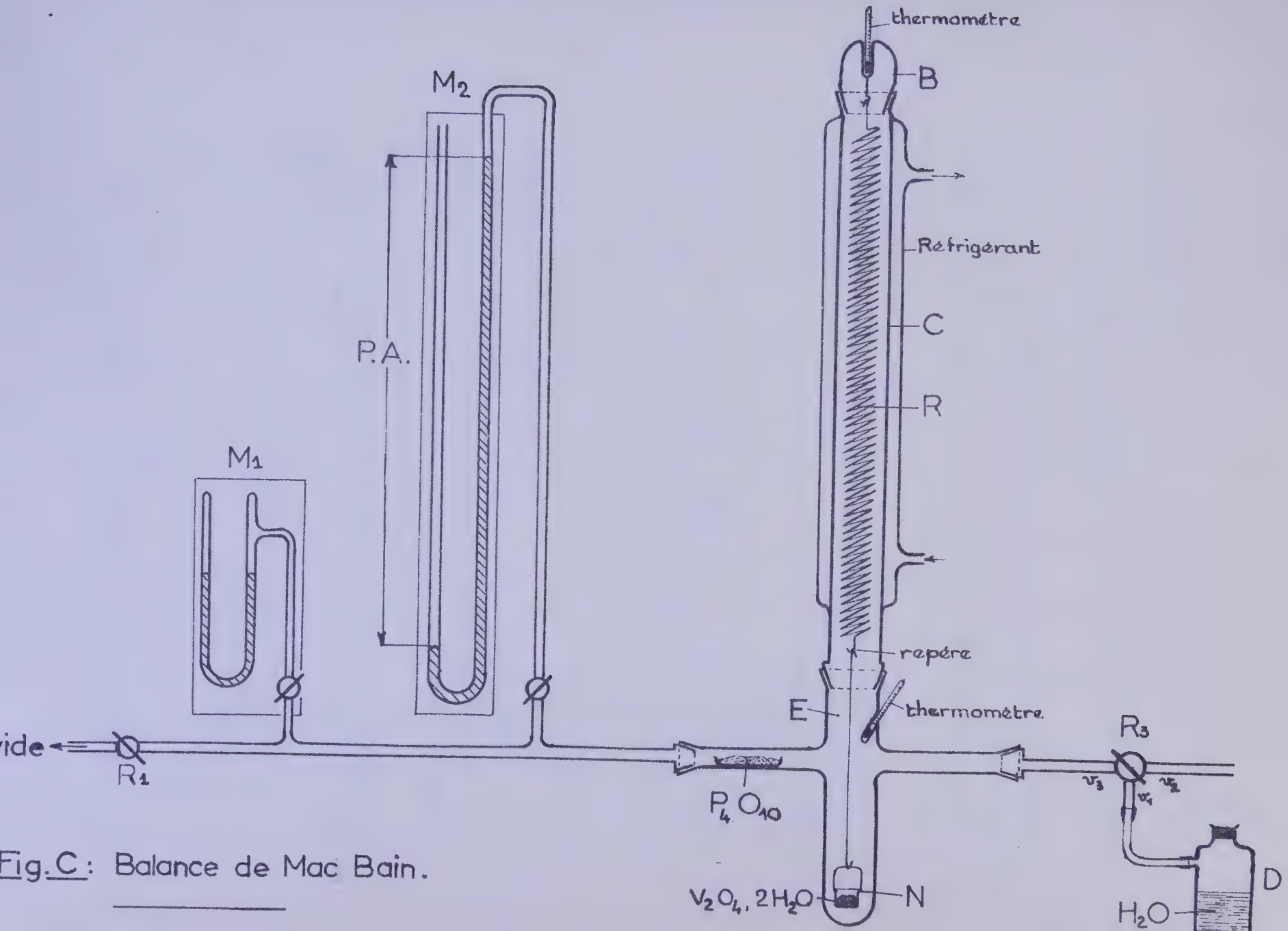


Fig. C : Balance de Mac Bain.

- deux manomètres indiquent la pression qui règne à l'intérieur de l'appareil
- un dispositif de lecture donne une valeur précise des élongations du ressort à chaque instant.

1 - La colonne C a la forme d'un réfrigérant placé verticalement, sa longueur est de 150 cm, son diamètre intérieur de 3 cm. Elle se termine à sa partie supérieure par un bouchon B permettant une fermeture hermétique. Elle est ajustée à sa partie inférieure sur l'éprouvette E au moyen d'un rodage assurant une bonne étanchéité.

Grâce à deux dispositifs formés chacun par une petite cavité dans lesquelles viennent prendre place des thermomètres ou des thermocouples, on peut connaitre les différences de température régnant au voisinage du ressort. Ceci est intéressant lorsqu'on opère sous atmosphère gazeuse, car des courants de convexion produisent un échauffement du ressort. Un courant d'eau circulant dans le réfrigérant viendra alors calorifuger celui-ci. Cette précaution est nécessaire car les constantes physiques du ressort et en particulier son élasticité dépendent de la température qu'il faut donc maintenir constante au cours d'une mesure.

Le Bouchon supérieur B est muni intérieurement d'un crochet où on peut suspendre le ressort R.

Le tube laboratoire E a la forme indiquée sur le schéma, la partie située au dessous des deux bras latéraux doit être assez longue (20 cm) car celle-ci sera plongée dans un bain thermostatique qui permettra de maintenir l'échantillon à température constante.

Le ressort de silice R est accroché au bouchon B. A sa partie inférieure une tige de Pyrex permet de suspendre la petite nacelle N contenant le produit à étudier.

Caractéristiques du ressort : longueur à vide 160 mm
longueur lorsqu'il est chargé à 1500 mg : 927 mm
sensibilité : 0,51 mm/mg

Le ressort ne doit pas frotter contre les parois de la colonne et de l'éprouvette aussi est-il nécessaire de s'assurer que l'appareil est absolument vertical.

2 - Un manomètre de zéro à mercure permet le contrôle du vide ou de petites pressions régnant dans l'appareil.
Le grand manomètre M_2 indique au contraire les pressions plus grandes sous lesquelles on veut travailler.

3 - Le robinet R_1 est un robinet à vide à 2 voies. En R_1 est branchée la pompe à vide (pompe à palettes - 1 étage)
Le robinet R_3 est un robinet à 3 voies, permettant l'introduction dans l'appareil de vapeur d'eau ou de différents gaz.

Tout le système ne doit comporter aucun joint de caoutchouc, car si on opère sous une atmosphère de gaz sulfureux par exemple, ces joints risquent d'absorber une grande quantité de ce gaz créant ainsi une variation de pression importante.

Le tube laboratoire E ainsi que les tubulures et les manomètres sont fixes. La colonne C peut être déplacée verticalement de telle sorte que l'on puisse introduire ou enlever la nacelle contenant les produits à étudier.

4 - La lecture se fait à l'aide d'un cathétomètre. On vise un repère situé sur la tige T soutenant la nacelle. Si l'on dispose d'un cathétomètre au 100ème de mm, la précision de l'évaluation des variations de longueur du ressort peut atteindre 1/50ème de mm. Comme la sensibilité du ressort est de 2 mg/mm on obtiendrait alors une précision de l'ordre de 0,04 mg, ce qui est excellent et plus que suffisant.

On pourrait imaginer un système optique enregistrant les déplacements du repère T. On obtiendrait ainsi, comme l'a réalisé Barret (16) un enregistrement automatique des élongations du ressort permettant un tracé plus régulier des courbes. Les expériences que nous avons réalisées étant souvent de très longue durée (de 8 heures à plusieurs jours), il ne nous a pas été possible d'utiliser un tel enregistrement, c'est pourquoi nous nous sommes bornés à faire nos mesures à l'aide d'un cathétomètre.

III - MODE D'EMPLOI DE L'APPAREIL

1) Utilisation de l'appareil pour une déshydratation sous vide :

Après avoir soulevé la colonne C, on suspend à l'extrémité de la tige T une nacelle de verre contenant une quantité connue de produit à étudier.

Au préalable, on introduit un déshydratant (généralement de l'anhydride phosphorique) dans l'éprouvette E. Ce déshydratant peut être mis au fond de cette éprouvette si la température ne dépasse pas 140°C, car si l'on opère à une température supérieure, P_4O_{10} distille et vient se condenser sur le ressort, ce qui amène une perturbation dans les résultats, il faut alors placer ce déshydratant dans une des branches latérales de l'éprouvette.

Le robinet R_3 étant fermé, et le robinet R_1 ouvert, on fait le vide dans l'appareil. Lorsque le manomètre de zéro indique que la pression à l'intérieur est nulle, on ferme R_1. L'expérience commence alors.

A l'aide du cathétomètre, en visant le repère de la tige T, on obtient le niveau de référence.

Au temps zéro, on plonge l'éprouvette dans le bain thermostatique, et la déshydratation commence.

Diverses lectures au cathétomètre faites à des temps convenables, permettent de connaître la perte de poids que subit l'échantillon porté à la température désirée, en fonction du temps.

On peut remarquer que l'eau perdue par l'échantillon est absorbée entièrement par P_4O_{10}, le manomètre de zéro n'indiquant aucune variation de pression.

2) Utilisation de l'appareil sous une tension de vapeur d'eau déterminée :

Le vide est réalisé comme précédemment. Le robinet R_3 par sa voie inférieure v_1 est mis en communication avec un récipient D contenant un peu d'eau.

On branche la pompe à vide en v_2 (les voies v_1 et v_2 étant en communication) de façon à éliminer tout l'air que contient le récipient.

Au bout d'un certain temps, il ne reste plus que de la vapeur d'eau en contact avec de l'eau liquide. On ferme alors R_3.

Puis au temps t = 0, on met en communication les voies v_1 et v_3, introduisant ainsi de la vapeur d'eau. Grâce au manomètre de zéro, on connait la tension de la vapeur à l'intérieur de l'appareil, tension qui est alors celle régnant dans D maintenu à la température de la salle.

En modifiant la température de D, porté dans un second bain thermostatique il est alors possible de faire varier la tension de vapeur d'eau. Toutefois - et c'est l'un des inconvénients majeurs de cet appareillage -, il est impossible d'effectuer des mesures à une tension supérieure à la tension de vapeur d'eau à la température de la salle puisque l'on aurait alors condensation sur les parties froides. Seul un thermostatage d'ensemble du système aurait permis de pallier à cet inconvénient.

Si l'on veut introduire un gaz autre que de la vapeur d'eau, on opère de façon analogue. La voie v_1 du robinet R_3 est alors en communication avec le gaz sous pression : bouteille d'oxygène ou d'azote, siphon de SO_2.

Lorsque les branches v_1 et v_2 sont en communication, le gaz chasse tout l'air contenu dans le robinet, et en faisant communiquer v_1 et v_3 on peut introduire le gaz pur dans l'appareil. Dans ce cas la pression du gaz à l'intérieur n'est pas limitée, on peut même opérer à une pression supérieure à la pression atmosphérique. C'est alors le manomètre M_2 qui indique la valeur de la pression sous laquelle on opère.

3 - Précision de la méthode

La sensibilité de la bàlance de Mac Bain dépend uniquement des caractéristiques du ressort que nous avons déjà indiquées.

La sensibilité du ressort étant de 2 mg/mm, celle du cathétomètre utilisé ne dépassant pas 0,1mm, la précision sur la mesure est alors de $\pm$ 0,2 mg. (la précision obtenue avec un cathétomètre du 100ème dont nous ne disposions malheureusement pas, aurait été comme nous l'avons déjà dit de 0,04 mg)

Si on opère sur une quantité de dioxyde vanadeux hydraté de 100 mg environ, l'erreur relative commise sur la mesure est alors de 0,2%.

CHAPITRE II - TROISIEME PARTIE

DESHYDRATATION SOUS VIDE

Des mesures effectuées à différentes températures nous ont permis de tracer le réseau de courbes représentant la quantité d'eau perdue par une mole de V_2O_4, $2H_2O$ en fonction du temps et de la température (courbes 3).

Cette déshydratation se manifeste par une variation de la teinte de l'échantillon qui passe successivement du rose au brun rose, puis au brun vers 120°C, pour devenir finalement noir bleuté aux environs de 160°C. Rappelons qu'au contraire un même échantillon recuit dans l'eau restait rose jusqu'aux environs de 185°C.

I - DESCRIPTION du RESEAU

Nous ne donnerons pas tous les résultats expérimentaux. Seuls ceux relatifs aux déshydratation effectuées à 95°C et à 190°C ont été donnés dans les tableaux ci-dessous à titre d'exemples

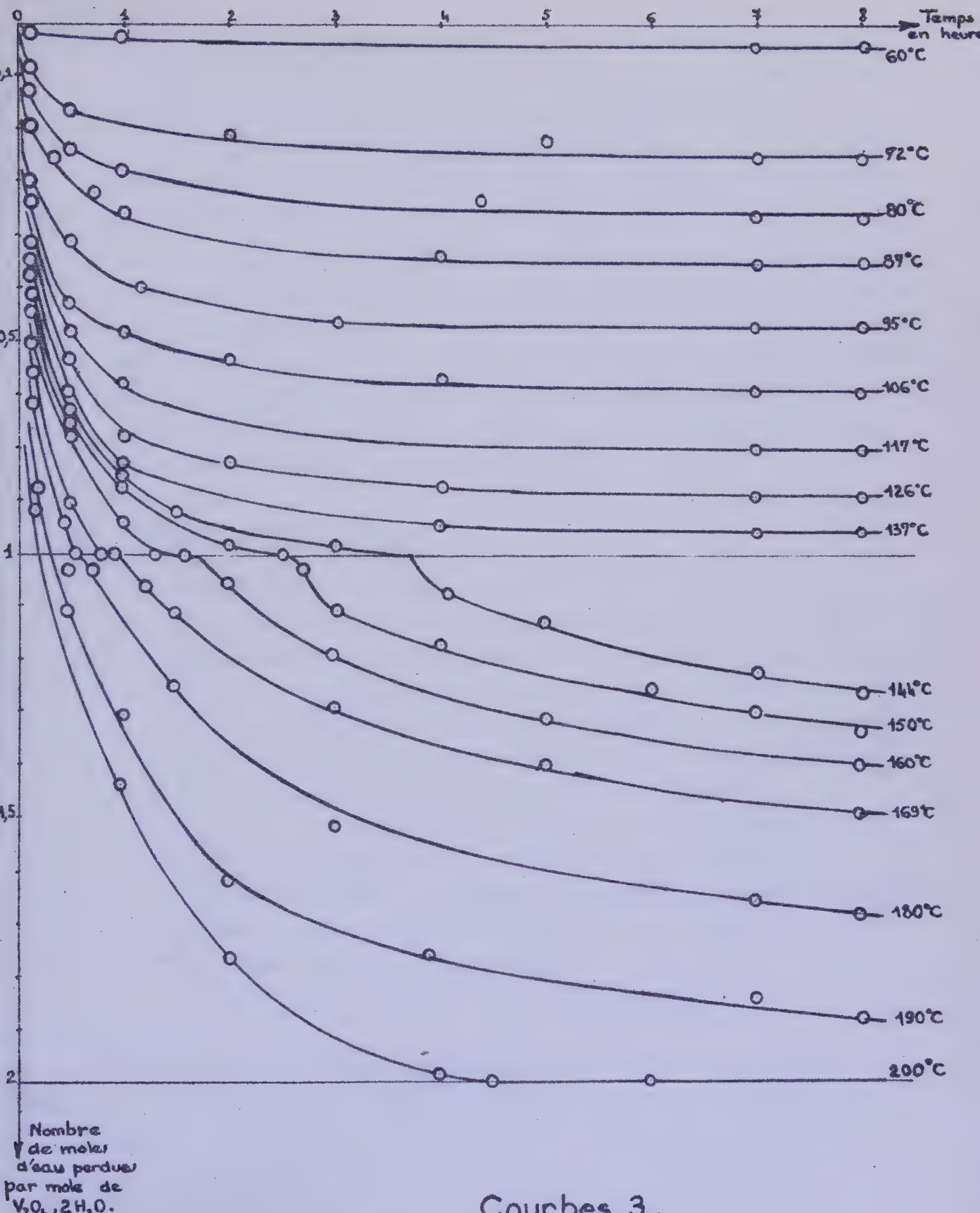
Déshydratation statique sous vide à 95° C		
Temps	Perte de poids pour 1 mole de V_2O_4, $2H_2O$	
	en g	en moles H_2O
0	0	0
10' min.	5,40	0,300
25' min.	7,32	0,406
70' min.	9,1	0,505
3 h.	10	0,555
7 h.	10,5	0,583
8 h.	10,5	0,583

Déshydratation statique sous vide à 190°C		
Temps	Perte de poids pour 1 mole de V_2O_4, $2H_2O$	
	en g	en moles H_2O
0	0	0
3 min	6,1	0,338
4 min	7,65	0,425
5 min	9,9	0,550
8 min	11,16	0,620
10 min	12,76	0,708
15 min	14,36	0,797
20 min	15,95	0,886
30 min	18,19	1,010
41 min	20,10	1,116
50 min	22,33	1,241
1 h	23,61	1,311
1 h 20min	26,80	1,489
2 h	29,36	1,631
3 h 45 min	32,23	1,790
5 h 15 min	32,86	1,825
8 h	34,14	1,896
22 h	36 g	2

Le réseau de courbes (courbes 3) obtenu expérimentalement et représentant la déshydratation du dihydrate de l'oxyde vanadeux montre que l'eau de constitution contenue dans ce composé se comporte différemment suivant la température des essais.

- Au dessous de 140°C, les courbes ont toutes exactement la même allure et traduisent un phénomène identique : déshydratation rapide au départ dont la vitesse diminue et devient, tout au moins en apparence, pratiquement nulle au bout de 2 heures. Ceci se traduit sur les courbes par des paliers sensiblement horizontaux indiquant que la déshydratation, si elle se poursuit, ne se poursuit que de façon extrêmement lente.

- Pour une température supérieure à 140°C, nous remarquons que le palier "horizontal" obtenu précédemment en fin de déshydratation n'existe plus, mais que toutes les courbes paraissent avoir une direction asymptotique identique correspondant à la perte de deux molécules d'eau, quoique la limite de déshydratation n'ait pu être atteinte que pour des températures supérieures à 190°C.


0
1
2
3
4
5
6
7
8
Temps en heures
0,5
1
1,5
2
60°C
92°C
80°C
89°C
95°C
106°C
117°C
126°C
137°C
144°C
150°C
160°C
169°C
180°C
190°C
200°C
Nombre de moles d'eau perdues par mole de $V_2O_4, 2H_2O$.

Courbes 3.

De plus, dans ce domaine, les courbes présentent toutes un accident, il y a rupture de pente plus ou moins prononcée suivant la température de l'expérience, tout au moins dans le domaine 140-170°C.

Cette rupture de pente se produisant quelle que soit la température pour une perte de une molécule d'eau, elle suggère l'existence d'un hydrate défini ayant pour formule globale V_2O_4, H_2O.

Ces résultats confirment ceux obtenus au cours des mesures statiques de tension de vapeur. Il apparait nettement qu'il existe dans le composé de départ deux types distincts de molécules d'eau dont le départ se fait suivant des cinétiques distinctes. Il nous montre également que la phase intermédiaire dont nous avons décelé l'existence et que nous avions formulée V_2O_4, xH_2O a vraisemblablement comme formule globale V_2O_4, H_2O, ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par Gain.

II - ESSAI D'INTERPRETATION

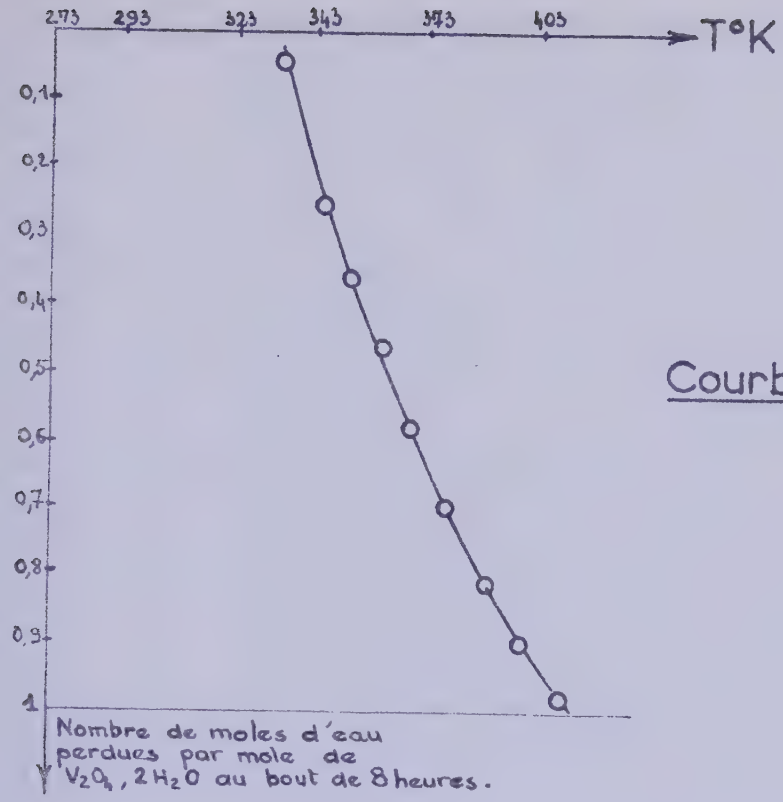
A - Première partie du réseau

Si on examine les courbes obtenues au-dessous de 140°C (courbes 3) c'est-à-dire celles correspondant à la perte de moins de une molécule d'eau, on remarque qu'elles deviennent rapidement quasi horizontales, ce qui indique soit une perte d'eau alors extrêmement lente, soit une limite dans la déshydratation. Pour chaque essai, cette limite n'est pas la même, mais semble dépendre uniquement de la température.

Nous pouvons d'ailleurs tracer une courbe représentant les valeurs de la pseudo-limite de déshydratation en fonction de la température (courbe 4) . Celle-ci est représentée pratiquement par une droite, cependant pour plus de précision, nous pouvons lui ajouter un terme correctif du deuxième ordre

$$n = + 0{,}61 \cdot 10^{-4}T^2 - 5{,}73 \cdot 10^{-2}T + 12{,}58 \cdot$$

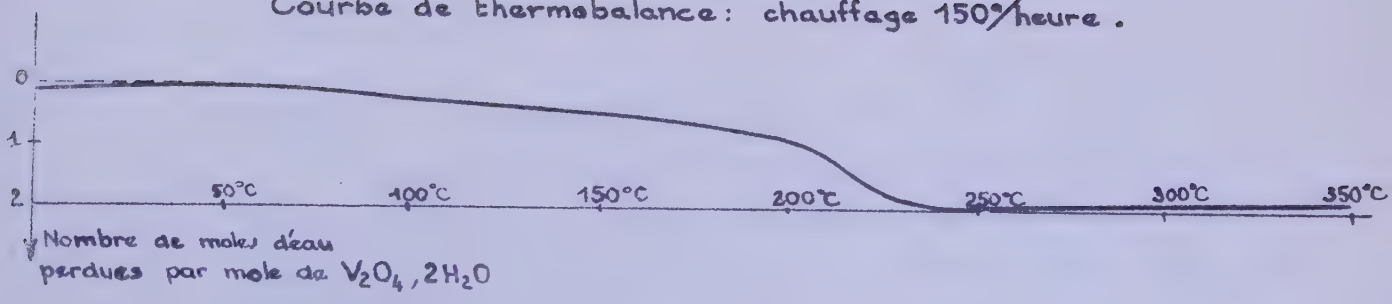
n représentant le nombre de molécules d'eau parties par mole de V_2O_4, $2H_2O$, T étant la température exprimée en degrés Kelvin.



Courbe 4.

Courbe 5.

Courbe de thermobalance : chauffage 150°/heure.



L'existence de ces pseudo-paliers de déshydratation dont l'ordonnée dépend de la température pose un problème difficile. Si en effet dans ce domaine, la déshydratation obéissait au mécanisme simple

$$V_2O_4, 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_4, H_2O + H_2O$$

tous les isothermes obtenus sous pression de vapeur d'eau nulle devraient tendre vers la même limite V_2O_4, H_2O puisque l'équilibre précédent devrait être constamment déplacé vers la droite. On peut évidemment dire, et c'est l'argument que nous avons déjà avancé dans l'étude des tensions statiques que le phénomène de déshydratation d'abord rapide, devient tellement lent ensuite qu'il est malheureusement impossible d'atteindre la vraie limite de déshydratation et que les paliers obtenus ne sont en fait que des portions de courbes à pente négative extrêmement faible. La chose est vraisemblable.

Il n'en reste pas moins que ce changement brutal de pente est difficile à expliquer.

Des phénomènes analogues ont déjà été obtenus par de nombreux auteurs. Nous citerons par exemple P. Süe (17) au cours de l'étude de la déshydratation de l'acide niobique $Nb_2O_5, 4H_2O$ et Carpeni et ses collaborateurs (12) au cours de l'étude de la déshydratation de $K_2HB_5O_9, 2H_2O$. Ce dernier article est particulièrement intéressant par l'hypothèse que présentent ses auteurs : ceux-ci observant que $K_2HB_5O_9, 2H_2O$ conduit à une limite de déshydratation fonction de la température, admettent que ce phénomène provient de ce qu'une partie de l'eau est retenue à température déterminée à l'intérieur du réseau cristallin et lui donnent le nom d'eau zéolithique. Cette hypothèse nous a semblé digne d'intérêt, et nous serons amenés à en présenter ultérieurement une assez voisine, pour interpréter d'une façon plus complète ces divers résultats.

B - Existence d'un composé stoechiométrique de formule V_2O_4, H_2O

Comme nous l'avons observé lors de la description du réseau les courbes obtenues dans le second domaine de température c'est-à-dire au-dessus de 140°C présentent toutes une rupture de pente plus ou moins marquée correspondant toujours à la perte d'une molécule d'eau.

Cet accident se manifeste toujours pour la même composition du produit restant ce qui suggère donc l'existence probable d'un monohydrate de l'oxyde vanadeux : V_2O_4, H_2O.

Avec une thermobalance ordinaire, nous n'avons pas retrouvé ce résultat. En effet, l'étude thermogravimétrique de la déshydratation de V_2O_4, $2H_2O$ avec un tel appareil nous a donné la courbe 5, identique à celles déjà trouvées par Glemser (7) et Mme Cabannes-Ott (14). La courbe ainsi obtenue ne possède aucun palier car la déshydratation est très lente, seul un point d'inflexion permet à la rigueur d'envisager l'existence d'un composé défini.

De plus la thermobalance que nous avons utilisée ne fonctionnant pas sous atmosphère inerte, l'oxyde vanadeux à une certaine température s'oxyde au contact de l'air en donnant de l'oxyde vanadique V_2O_5. De cette oxydation résultent deux phénomènes :

- d'une part le produit final change de teinte et devient brun jaune, couleur caractéristique de V_2O_5 ;
- d'autre part, il y a augmentation de masse du produit final si bien que celui-ci semble avoir perdu moins de deux molécules d'eau.

Donc, si parfois la thermobalance donne des résultats intéressants et permet de mettre en évidence et de connaître la composition exacte de certains composés définis, elle ne peut servir pour l'étude de la déshydratation du dihydrate vanadeux. Dans ce cas, elle ne peut donner que des indications préliminaires prévoyant l'existence d'un hydrate défini, mais ne peut rivaliser avec la balance de Mac Bain qui seule permet de mettre en évidence avec précision le monohydrate de formule globale V_2O_4 , H_2O.

C - Deuxième partie du réseau

On peut admettre que vers 140°C, c'est-à-dire au moment où se produit l'accident sur les courbes, il y a eu perte d'une molécule d'eau.

Dans le second domaine, on peut penser que c'est le produit restant V_2O_4, H_2O qui se déshydrate.

Cette nouvelle déshydratation est d'un type entièrement différent de celle correspondant à la perte de la première molécule d'eau. En effet, l'allure des courbes n'est plus du tout la même, il n'y a plus de palier plan horizontal en fin de déshydratation, et l'on peut envisager qu'après un temps de chauffage assez long, toutes ces courbes atteindront la même limite correspondant à la perte de deux molécules d'eau.

Cette seconde partie du réseau (courbes 3) est en accord avec l'hypothèse d'un équilibre $V_2O_4, H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 + H_2O$ qui serait constamment déplacé vers la droite sous tension de vapeur d'eau nulle.

En plus, le domaine de température où il y a départ de cette deuxième molécule d'eau est bien distinct du précédent. En effet, pour tous les essais effectués au-dessous de 140°C, nous avons toujours constaté la perte de moins de une molécule d'eau alors qu'au-dessus de cette température "transitoire", il y a toujours perte de plus d'une molécule d'eau.

Il semble donc qu'au-dessus de 140°C, on a seulement deux produits en présence V_2O_4, H_2O et V_2O_4, le passage de l'un à l'autre ayant lieu suivant une réaction d'équilibre

$$V_2O_4, H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 + H_2O$$

Remarque : Les courbes décrites précédemment ont été obtenues à partir d'échantillons provenant d'une même préparation. Nous nous sommes posé la question de savoir si ces courbes étaient reproductibles, c'est-à-dire si un autre lot, provenant d'une autre préparation, conduisait au même résultat.

En fait, la reproductibilité n'est pas parfaite et l'on observe entre les isothermes correspondants à une même préparation de légères différences. Toutefois, ces écarts affectent la vitesse initiale de déshydratation, mais sont pratiquement sans influence, ni sur l'allure générale des courbes, ni sur l'ordonnée des pseudo-paliers de déshydratation.

III - LES PRODUITS OBTENUS

1) V_2O_4 , H_2O :

Ce corps a été préparé dans les conditions expérimentales suivantes: Chauffage prolongé - 7 jours environ - sous vide à 140°C -

Il se présente sous forme d'une poudre noire très fine ne possédans aucun reflet bleuté (caractéristique de V_2O_4).

Son analyse chimique est en parfait accord avec les résultats obtenus à la balance de Mac Bain et correspond, quel que soit l'échantillon étudié à la formule V_2O_4, H_2O.

La densité, mesurée par la méthode micro-pycnométrique correspond à la valeur :

$$d = 2,71 \pm 0,03$$

valeur voisine de celle observée pour V_2O_4, $2H_2O$.

L'examen microscopique n'a pas permis de déceler de structure cristalline. D'autre part l'étude radiocristallographique montre qu'il s'agit d'un corps amorphe : aucune raie d'intensité notable n'a pu être mise en évidence sur les diagrammes Seeman Bohlin correspondants.

Enfin, l'étude de la susceptibilité magnétique(courbes 6) montre que V_2O_4, H_2O est un composé paramagnétique obéissant à la loi de Curie (13).

$$\chi_{V_2O_4,\ H_2O} = -2,5 \times 10^{-4} + \frac{3,89 \times 10^{-3}}{T + 150}$$

Le terme constant correspondant au diamagnétisme permanent de la molécule. Le moment magnétique moléculaire exprimé en magnétons de Bohr correspond à la valeur 1,73, ce qui met en évidence l'existence d'un électron non apparié.

2) Le terme final de la déshydratation : V_2O_4 :

V_2O_4 anhydre que nous avons obtenu à la balance de Mac Bain par déshydratation sous vide vers 200°C est un corps connu depuis longtemps.

En effet, Buff et Vohler (18) étudiant l'électrolyse d'un sel de vanadium fondu remarquèrent sa formation.

Vers 1870, Roscoc (19) l'obtint en réduisant le sulfate de vanadyle pentoxyde par le gaz sulfureux ou l'hydrogène sulfuré, ou même par l'acide oxalique.

Dix ans plus tard, Guyard (8) le prépare en calcinant en vase fermé le chlorure de l'oxalate vanadeux.

C'est également au dioxyde de vanadium, qu'aboutit la combustion du sesquioxyde préparé par Sabatier et Senderens (20).

En 1898, Ditte (21) l'obtint à l'état cristallisé en réduisant au rouge par un courant de SO_2 sec, le pentoxyde de vanadium.

Enfin, la méthode la plus pratique et la plus rapide pour obtenir l'oxyde vanadeux anhydre consiste à calciner sous atmosphère inerte un mélange équimoléculaire de V_2O_3 et de V_2O_5 (22).

Obtenu à 200°C, V_2O_4 se présente sous forme d'une poudre noire bleutée. Sa composition est confirmée d'ailleurs par analyse manganimétrique.

- Etude radiocristallographique : Ce composé anhydre obtenu vers 200°C présente un cliché de rayons X ne comportant aucune raie : il doit donc être amorphe.

Cependant les auteurs qui ont obtenus V_2O_4 par calcination, c'est-à-dire à une température voisine de 600-700°C, avaient un composé dont le diagramme de rayons X comportait des raies très nettes. Il nous a donc semblé indispensable d'étudier le comportement de ce produit en fonction de la température.

En calcinant V_2O_4, $2H_2O$ à des températures de plus en plus élevées, nous avons obtenu vers 360°C et au-dessus un diagramme de poudres parfaitement défini et correspondant à une structure cristalline du type rutile.

Nous reproduisons ci-dessous le tableau des valeurs numériques correspondantes et ce cliché est représenté schématiquement sur la figure D

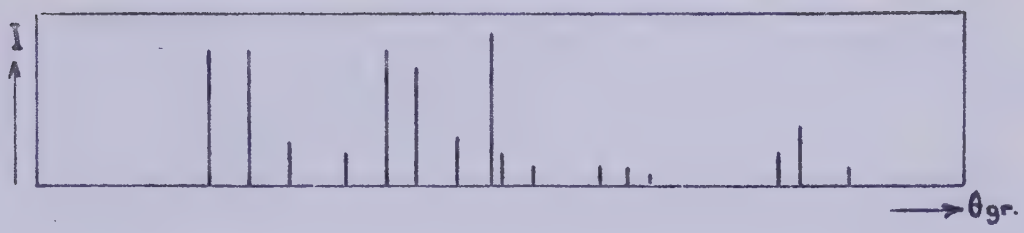
N°	intensité	θgrades	d	N°	intensité	θgrades	d
1	5	11,25	4,37	10	6	31,85	1,60
2	10	15,41	3,21	11	4	33,52	1,53
3	3	17,10	2,90	12	6	35,81	1,442
4	9	20,52	2,43	13	6	35,93	1,438
5	4	22,06	2,26	14	1	36,87	1,40
6	8	23,37	2,14	15	1	37,81	1,37
7	3	24,79	2,03	16	7	38,95	1,34
8	1	28,43	1,78	17	7	39,89	1,31
9	9	30,75	1,65				

Cette structure était déjà bien connue, mais c'est la première fois qu'on l'obtient à température si basse.

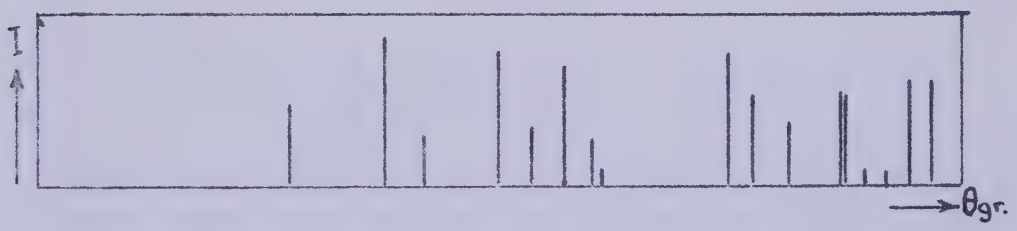
En effet Fload et Kleepa (1) en réduisant V_2O_5 par SO_2 au-dessus de 615°C obtinrent un tel cliché. Cependant, ces mêmes auteurs avaient trouvé un autre système cristallin (phase α') pour un échantillon provenant d'une réduction analogue mais effectuée au-dessous de 615°C. Ce nouveau réseau ne nous est pas apparu dans nos essais ; nous pensons alors que la "phase α' " de Fload et Kleepa n'est due qu'à une réduction incomplète de V_2O_5 donnant naissance à un oxyde de vanadium plus ou moins bien défini dont le degré d'oxydation serait supérieur à 4.

Cette étude nous permet donc de constater que V_2O_4, $2H_2O$ déshydraté de 200°C à 360°C donne un V_2O_4 anhydre amorphe, alors qu'au-dessus de cette température V_2O_4 a une structure cristalline bien définie correspondant à un réseau cristallin du type rutile.

$V_2O_4, 2\,H_2O$ rose



V_2O_4



$V_2O_4, 2\,H_2O$ bleu

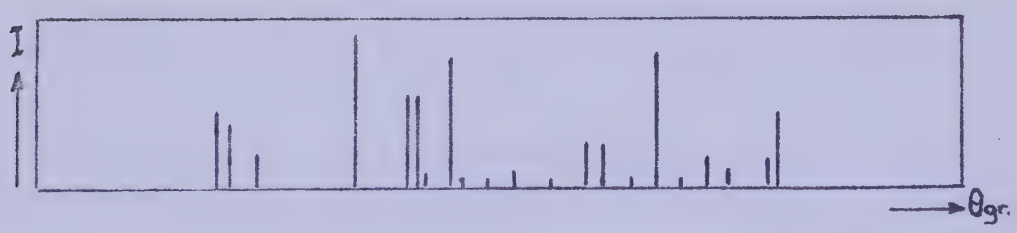


Fig. D.

- Etude de la densité de V_2O_4 en fonction de sa température d'obtention

Il nous a paru intéressant de mettre en évidence le point de la cristallisation de V_2O_4 par une autre mesure physique. C'est la mesure de la densité d'échantillons de V_2O_4 obtenus à différentes températures qui nous a semblé la plus simple.

Comme précédemment ces densités ont été mesurées par la méthode micropicnométrique en utilisant comme liquide l'orthodichlorobenzène technique. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

Température d'obtention de V_2O_4	238°C	270°C	300°C	320°C	350°C	370°C	500°C	800°C
densité	2,91	3,02	3,02	3,03	3,40	4,24	4,42	4,37

Ces densités sont données avec une précision de 2%.

La courbe 10 représente ces résultats, et nous voyons qu'elle subit un brusque saut vers 360°C. Cette discontinuité provient sans doute de la cristallisation, les échantillons cristallins étant plus denses que les échantillons amorphes.

Notons que la variété cristalline a un aspect différent de la variété amorphe la première est noire bleutée, la seconde gris noir à reflets divers.

- Mesure de la susceptibilité magnétique de V_2O_4 cristallisé

Continuant les études magnétiques précédentes, nous avons étudié la susceptibilité de V_2O_4 obtenu à 1000°C. Les résultats sont analogues à ceux obtenus par Hoschek et Klemm (22) . Comme eux nous constatons que la susceptibilité de V_2O_4 cristallisé est sensiblement constante et voisine de $1,1.10^{-6}$ jusqu'à 50°C, puis elle présente une très forte variation entre 60 et 75°C pour atteindre 7.10^{-6} à partir de 80°C (courbe 7)

- Conclusion

L'étude radiocristallographique et la mesure de la variation de la densité de V_2O_4, en fonction de sa température d'obtention nous permettent de constater qu'il n'existe que deux formes pour l'oxyde vanadeux : l'une amorphe obtenue au-dessous de 360°C, l'autre cristallisée, du type rutile, au-dessus.

IV - VARIATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ECHANTILLONS AU COURS DE LA DESHYDRATATION

Il nous a semblé intéressant d'étudier comment les grandeurs physiques envisagées précédemment, pour caractériser les composés définis marquant les diverses étapes de la déshydratation variaient au cours de celle-ci.

1) La densité : les densités correspondant aux divers degrés d'hydratation sont données dans le tableau ci-dessous et leurs variations figurées sur la courbe 9 a

Produit	densité
V_2O_4, $2H_2O$	2,60
V_2O_4, $1,759H_2O$	2,70
V_2O_4, $1,556H_2O$	2,66
V_2O_4, $1,363H_2O$	2,67
V_2O_4, $1,230H_2O$	2,73
V_2O_4, $1,097H_2O$	2,75
V_2O_4, H_2O	2,83
V_2O_4, $0,803H_2O$	2,90
V_2O_4, $0,477H_2O$	2,88
V_2O_4 (238°C)	2,91

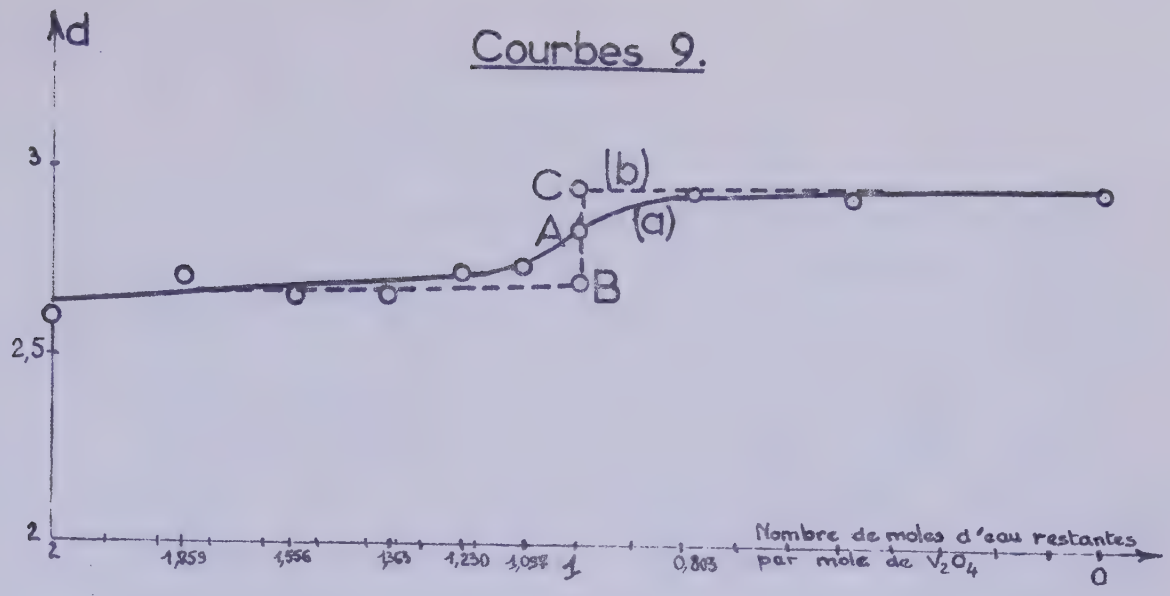
précision de l'ordre de 2%

Trois parties distinctes sont nettement visibles sur la courbe 9a

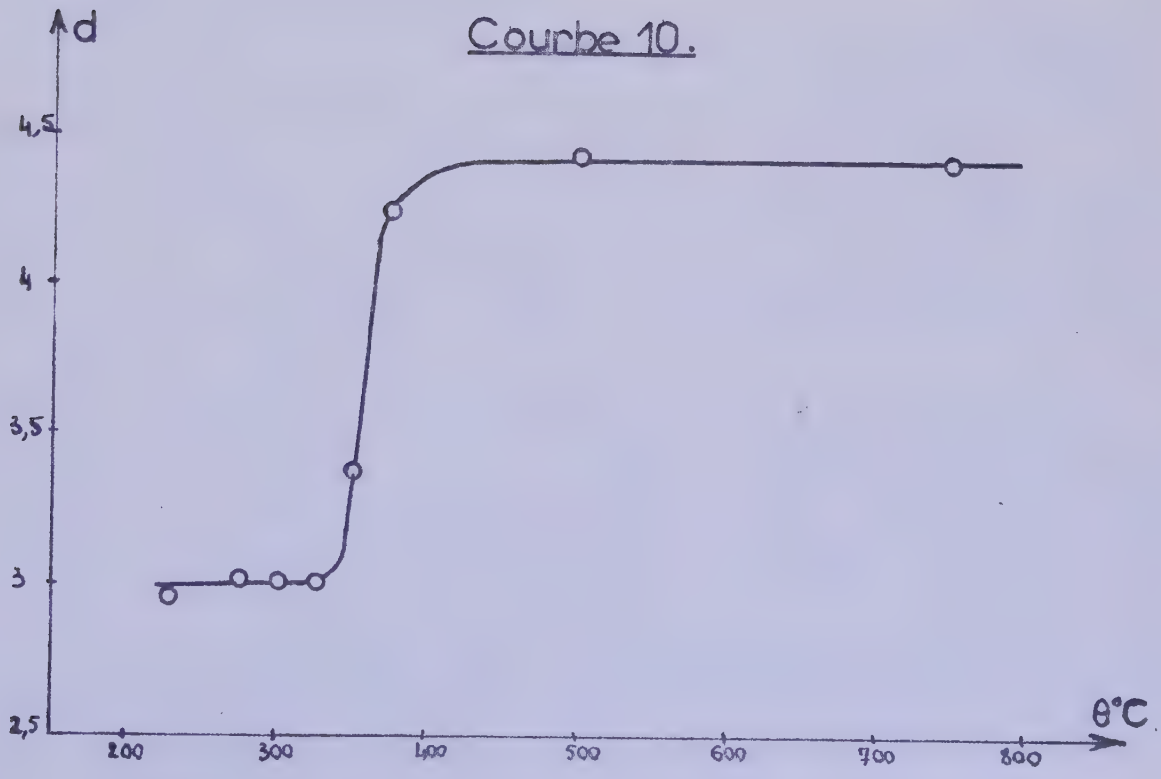
- pour une teneur en eau comprise entre $2H_2O$ et $1,1H_2O$, la densité reste sensiblement constante et de l'ordre de 2,70.
- entre $1,1H_2O$ et $0,9H_2O$, la densité subit une variation assez rapide et passe de la valeur 2,70 à la valeur 2,90
- entre $0,9H_2O$ et $0\ H_2O$ à nouveau la densité est sensiblement constante et égale à 2,9.

Nous ne chercherons ici qu'à interpréter la première partie de cette courbe.

Courbes 9.



Courbe 10.



Au cours de la déshydratation :

$$V_2O_4, 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_4, H_2O + H_2O$$

la densité devrait normalement diminuer si il n'y avait pas variation corrélative du réseau cristallin. Puisque la densité reste constante, il faut donc admettre qu'il y a variation des paramètres caractérisant ce réseau, ou "éffondrement" de celui-ci. Les deux phénomènes : départ de l'eau et "effondrement" du réseau se compensent presque.

Une interprétation analogue pourrait sans doute être donnée de la troisième partie de la courbe. La seconde partie, elle, est plus délicate à interpréter. Nous ne le ferons qu'au chapitre suivant où nous expliquerons en particulier pourquoi la densité du corps ayant pour composition stoechiométrique V_2O_4, H_2O est 2,83 (point A) sur le tableau numérique alors que la densité de V_2O_4, H_2O obtenue par chauffage prolongé à 140°C n'est que 2,71 (point B).

2) Etude radiocristallographique :

Nous avons posé de nombreux échantillons d'hydrates de composition comprise entre V_2O_4, $2H_2O$ et V_2O_4, H_2O. Les clichés obtenus montrent clairement dans ce domaine :

1°) qu'il n'y a pas apparition d'une nouvelle structure cristalline définie, différente de la structure de V_2O_4, $2H_2O$. Les raies observées ont toujours la même position d'un échantillon à un autre.

2°) Ces raies sont de plus en plus floues et de moins en moins intenses, comme si la structure cristalline de départ se détruisait progressivement au fur et à mesure qu'il y a départ d'eau. Cette observation corrobore les résultats suggérés par la mesure des densités. Dans ce domaine, la perte en eau est bien corrélative d'une destruction et d'un effondrement de la structure de départ.

Dans le domaine V_2O_4, H_2O - V_2O_4 et bien entendu pour des températures inférieures à 360°C il n'y a eu en aucun cas apparition d'une phase cristalline.

3) Etude des susceptibilités magnétiques :

Nous avons représenté (réseaux de courbes 6 et 7) les variations de la susceptibilité de divers échantillons à des degrés d'hydratation variés. Ces susceptibilités étaient mesurées dans le domaine (-150, + 100°C) . Leur interprétation est certainement très délicate.

Nous avons représenté (courbes 8) les variations isothermes de la susceptibilité en fonction de la teneur en eau. Leur interprétation n'en est pas pour autant plus aisée, mais un phénomène nouveau apparaît clairement : les courbes de susceptibilité isothermes obtenues dans le domaine V_2O_4, $2H_2O$ - V_2O_4, $0,9H_2O$ et les mêmes courbes dans le domaine V_2O_4, H_2O et V_2O_4 anhydre ne se raccordent pas. Tout se passe comme si au voisinage de la composition V_2O_4, H_2O il y avait une discontinuité dans les valeurs de la susceptibilité. Ce phénomène est à rapprocher de la variation rapide des densités observées précédemment pour cette composition.

Toutefois, ces résultats sont quelque peu douteux, en effet ces expériences n'ont pas été réalisées sous vide, les mesures ne sont pas très exactement reproductibles. Ceci provient sans doute, comme nous le verrons dans le chapitre III de ce travail, d'une oxydation partielle mais rapide de ces produits, oxydation qui doit être d'autant plus importante que les échantillons n'ont pas pu être préparés sur place et immédiatement avant leur emploi pour la mesure de leur susceptibilité.

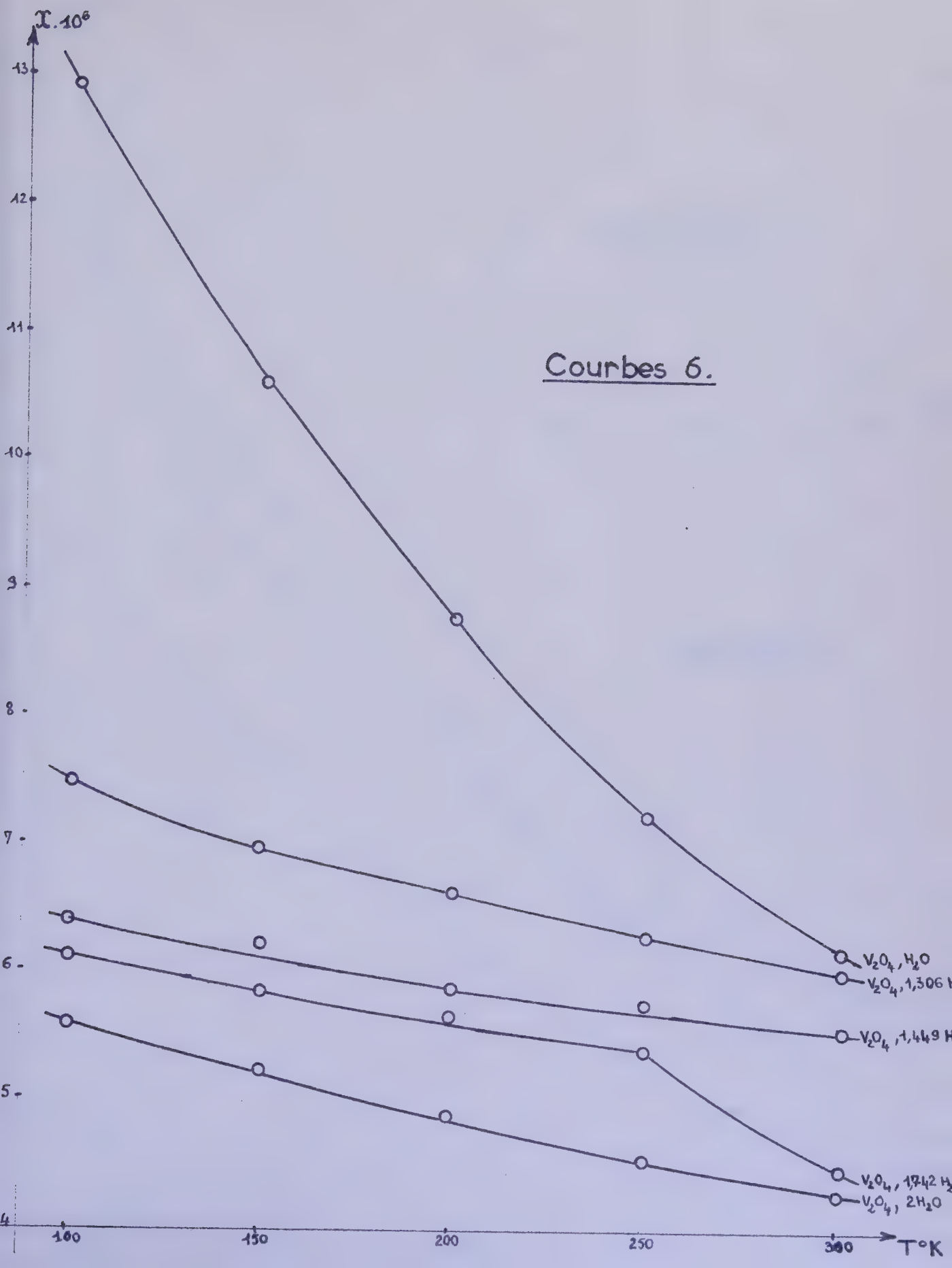
V - CINETIQUE DES DESHYDRATATIONS ISOTHERMES SOUS VIDE :

Nous avons placé ici l'étude cinétique des courbes isothermes de déshydratation alors qu'il aurait été peut être plus logique de la mettre tout de suite après le tracé de ces courbes. Toutefois comme l'interprétation que nous en donnons repose sur les résultats des études physiques précédentes, il nous était difficile de procéder différemment.

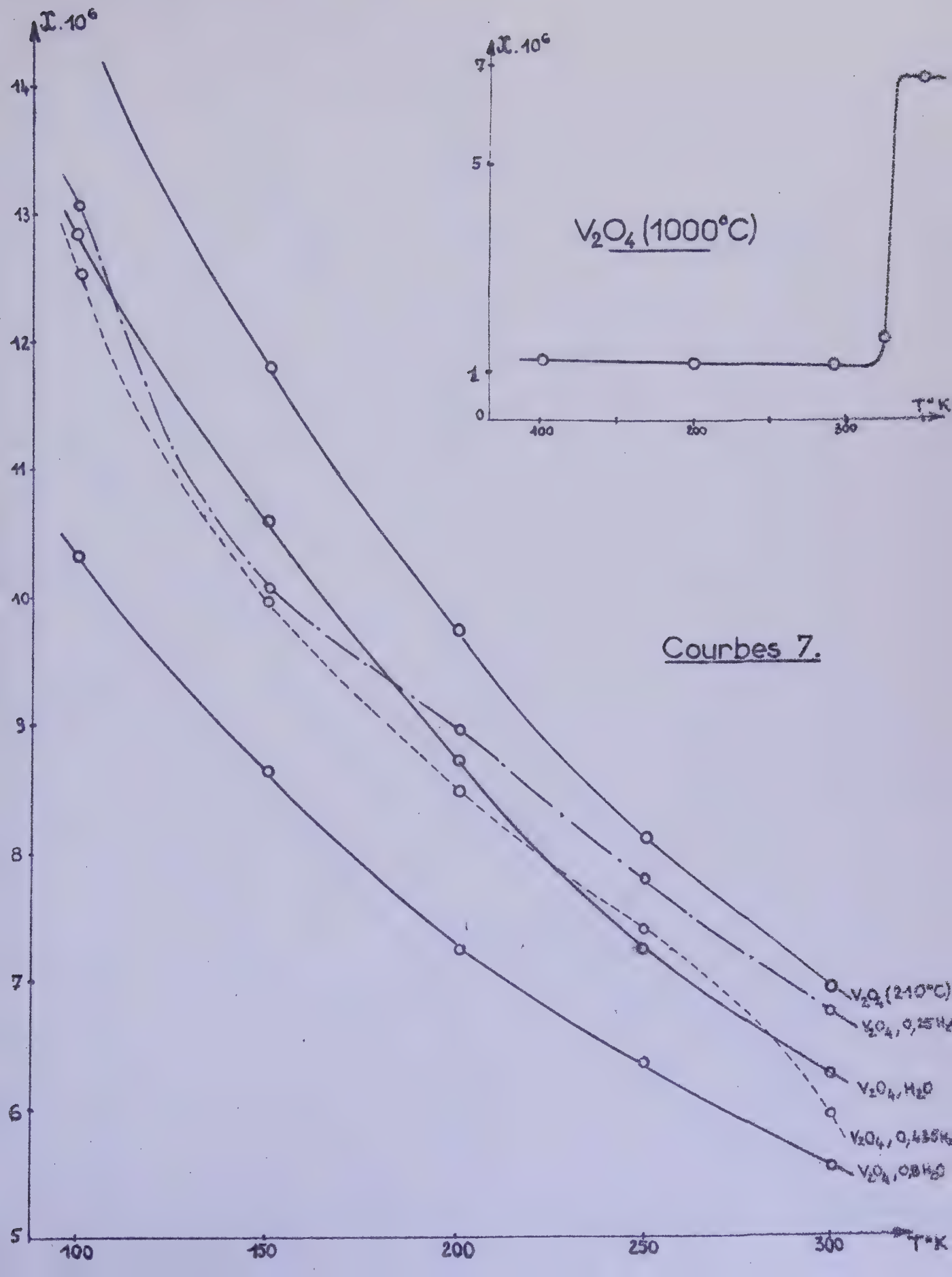
Nous sommes partis de l'hypothèse suivante : ces réactions admettent un ordre bien défini par rapport à la concentration en eau restante e_r.

Dans ces conditions, la vitesse de déshydratation est de la forme :

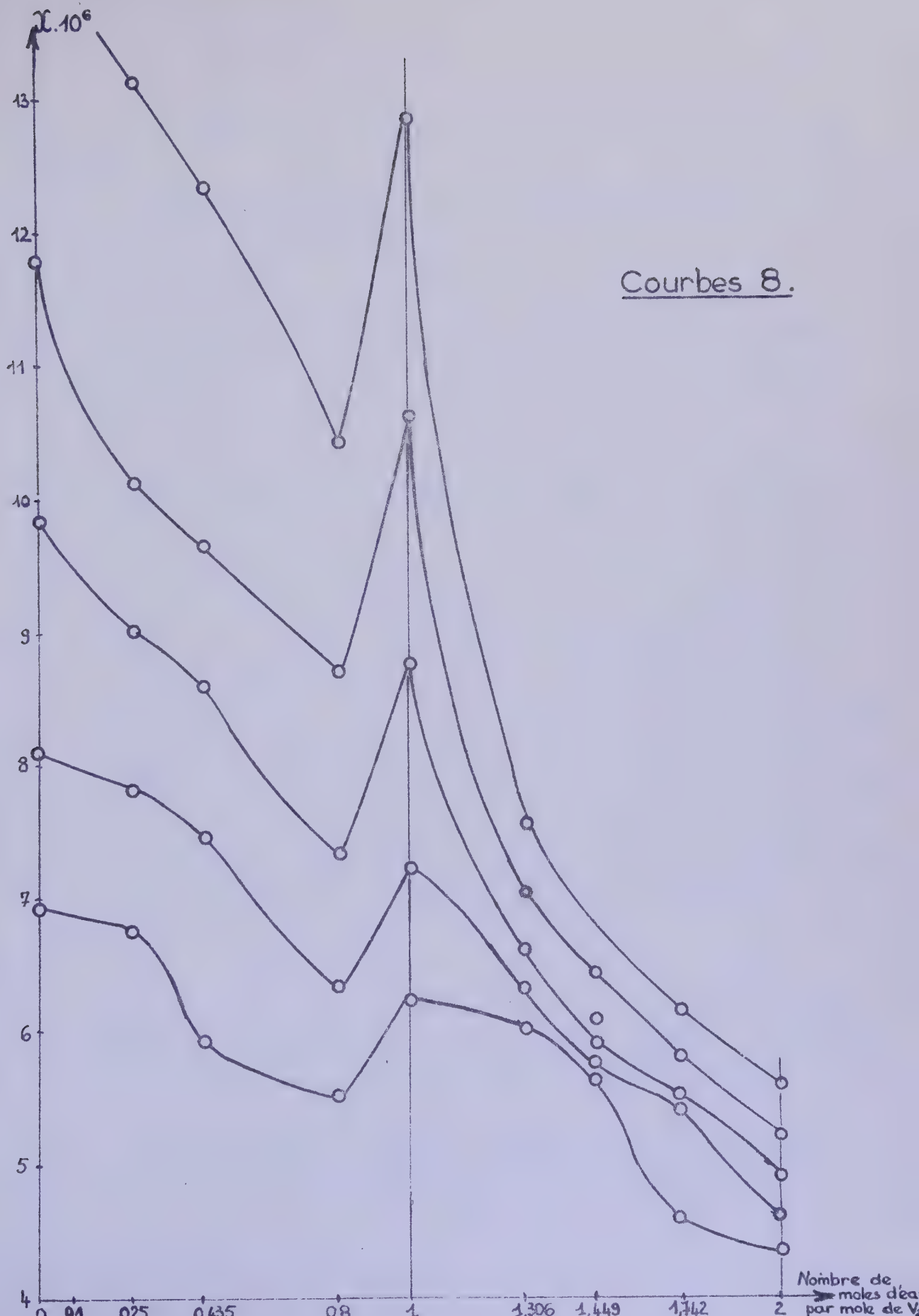
$$v_\theta = k_\theta \cdot e_r^n$$


χ.10⁶
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
100
150
200
250
300
T°K
V₂O₄, H₂O
V₂O₄, 1,306 H
V₂O₄, 1,449 H
V₂O₄, 1,742 H
V₂O₄, 2H₂O

Courbes 6.


χ.10⁶
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
100
150
200
250
300
T°K
V₂O₄ (210°C)
V₂O₄, 0,25H₂O
V₂O₄, H₂O
V₂O₄, 0,43H₂O
V₂O₄, 0,8H₂O
χ.10⁶
7
5
1
0
V₂O₄ (1000°C)
T°K
400
200
300

Courbes 7.


χ.10⁶
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
0
0,1
0,25
0,435
0,8
1
1,306
1,449
1,742
2
Nombre de moles d'eau par mole de V

Courbes 8.

Pour infirmer ou confirmer cette hypothèse nous avons procédé comme suit :

- Tracé et calcul des pentes des tangentes aux courbes de déshydratation ; la pente en chaque point étant égale à la vitesse.
- Construction des diagrammes :

$$\text{Log } v_\theta = \text{Log } k_\theta + n \text{ Log } e_r$$

Si cette hypothèse est exacte, nous devons obtenir des droites dont la pente donnera n et l'ordonnée à l'origine la constante k_θ (courbes 11). En réalité, on observe les faits suivants :

1) Pour un domaine de température inférieur à 140°C, Log v n'est pas une fonction linéaire de Log C_p , la déshydratation n'a donc pas d'ordre défini. Tout se passe comme si cet ordre initial était faible (voisin de 1 ou 2), mais comme si cet ordre croissait ensuite très vite lorsque le nombre de moles d'eau restantes diminue, et prenait rapidement des valeurs qui ne sauraient avoir de signification physique (41 par ex.)

Il est tentant d'admettre, du moins au point de vue formel, que n est et reste égal à 1, quel que soit le nombre de moles d'eau restantes, ceci revenant à dire que la probabilité pour qu'une molécule d'eau s'en aille est proportionnelle à la concentration en molécules d'eau restantes, et de supposer que le désaccord entre cette hypothèse et les faits proviennent de ce que k_θ n'est pas une constante, mais une fonction très rapidement décroissante du nombre de molécules d'eau restantes.

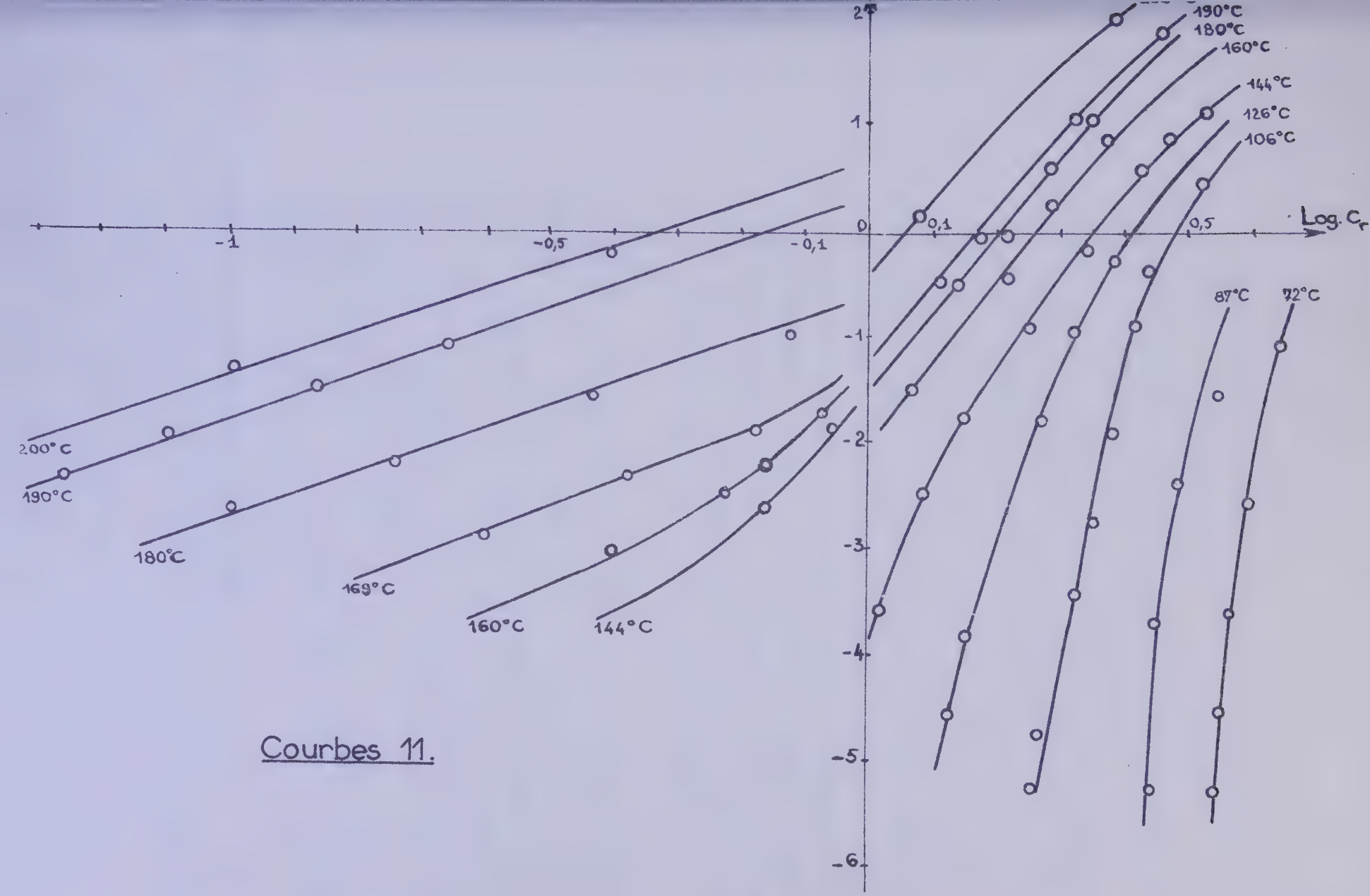
En admettant que k_T suive la loi d'Arrhénius

$$k_T = A\, e^{-\frac{E}{RT}}$$

cela reviendrait à dire que l'énergie d'activation E est non pas constante, mais fonction croissante du nombre de molécules d'eau parties dans la phase vapeur. On représente par x ce nombre de molécules

$$0 \leqslant x \leqslant 1$$

Cette hypothèse pourrait être justifiée par des considérations simples qui nous ont été inspirées par l'étude physique précédente.


-1
-0,5
-0,1
0,1
0,5
Log. C_r
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
200°C
190°C
180°C
169°C
160°C
144°C
190°C
180°C
160°C
144°C
126°C
106°C
87°C
72°C

Courbes 11.

On peut penser que l'énergie d'activation totale E est de la forme :

$$E = Eo + E(x)$$

Ces deux termes peuvent être justifiés de la façon suivante : pour libérer effectivement une molécule d'eau il faut :

a) fournir une certaine énergie d'activation pour libérer cette molécule des liaisons hydrogène qui la maintiennent en place dans le réseau. Le terme correspondant serait Eo.

b) faire sortir la molécule du réseau. On peut concevoir que, lorsque x est très petit, le réseau étant presque parfait, ce départ puisse se faire sans mise en jeu d'une nouvelle énergie d'activation ; mais lorsque x augmente, par suite de l'effondrement de ce réseau, mis en évidence expérimentalement par les diagrammes de rayons X et les mesures de densités, la sortie des molécules devient de plus en plus difficile, ce qui correspondrait formellement à la mise en jeu d'une énergie d'activation supplémentaire, croissant bien entendu en fonction de x.

Il est certain que l'on peut ainsi expliquer, qualitativement, la décroissance extrêmement rapide de la vitesse en fonction du nombre de molécules d'eau parties, l'existence des pseudo paliers observés, et le fait que ces pseudo paliers aient une ordonnée décroissante en fonction de la température. On peut même tenter une confrontation numérique en admettant par exemple que E(x) est une fonction linéaire de x. Il ne nous a pas semblé nécessaire, dans l'état actuel de nos connaissances, d'effectuer une telle confrontation.

Les molécules d'eau retenues à l'intérieur du réseau effondré par ce processus peuvent être qualifiées, pour des raisons de commodité de langage, de molécules "clathratées".

2) Domaine de température supérieur à 140°C :

Nous avons procédé comme dans le premier domaine et avons étudié et représenté les courbes

$$\text{Log } v = f\ (\text{Log } e_r) \qquad \text{(courbes 11)}$$

Comme il fallait s'y attendre, toutes ces courbes logarithmiques sont constituées de deux parties distinctes : l'une correspondant à une perte en eau inférieure à une mole, l'autre à une perte en eau supérieure à 1 mole.

Dans la première partie, les courbes ne semblent pas correspondre à un ordre bien défini, mais se raccordent très bien avec les courbes correspondantes obtenues au-dessous de 140°C.

Dans la seconde partie, les courbes peuvent être avec une excellente approximation confondues avec des droites de pente 2, ce qui permet d'écrire :

$$v_\theta = k_\theta \cdot e_r^2 \qquad (1)$$

Nous avons vérifié, sur quelques isothermes particuliers, que la concentration en eau restante calculée à un instant t, à partir de la relation ci-dessus, coïncidait bien avec la concentration restante, mesurée à ce même instant (courbes 3)

Ce contrôle se fait en utilisant la relation déduite de (1) par intégration :

$$k_\theta = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{e_r} - \frac{1}{2} \right)$$

Voici les valeurs que nous avons obtenues pour les isothermes 180°C et 190°C :

- à 180°C : Log K = -0,60

d'où K = 0,55

t	1	2	3	4	8
e_r calculée	0,96	0,63	0,47	0,37	0,21
e_r observée	0,93	0,65	0,47	0,40	0,27

- à 190°C : $\text{Log } K = 0,10$

$K = 1,1$

t	1	2	3	4	8
e_r calculée	0,63	0,36	0,26	0,21	0,11
e_r observée	0,67	0,37	0,26	0,22	0,11

Signalons toutefois que le domaine de validité de la forme empirique ci-dessus est assez étroit : entre 140 et 160-165°C l'accord numérique, encore acceptable est cependant moins bon, surtout au départ de la courbe, et au-dessus de 200°C, la réaction de déshydratation est trop rapide pour que l'on ait pu faire des mesures valables.

Nous avons cherché si la loi d'Arrhénius était vérifiée dans le domaine ci-dessus. Il en est effectivement ainsi comme le montre les valeurs numériques de $\text{Log } k_\theta$ données dans le tableau ci-dessous, et la courbe $\text{Log } k_T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (courbes 12)

θ°C	160°	169°	180°	190°	200°
$\text{Log } k_T$	-1,9	-1,42	-0,60	+0,10	+0,60

On a numériquement, avec une bonne approximation :

$$\text{Log } k_T = 28,34 - 13,157 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}$$

Ce qui correspond à une énergie d'activation E'_o d'environ 26 000 calories.

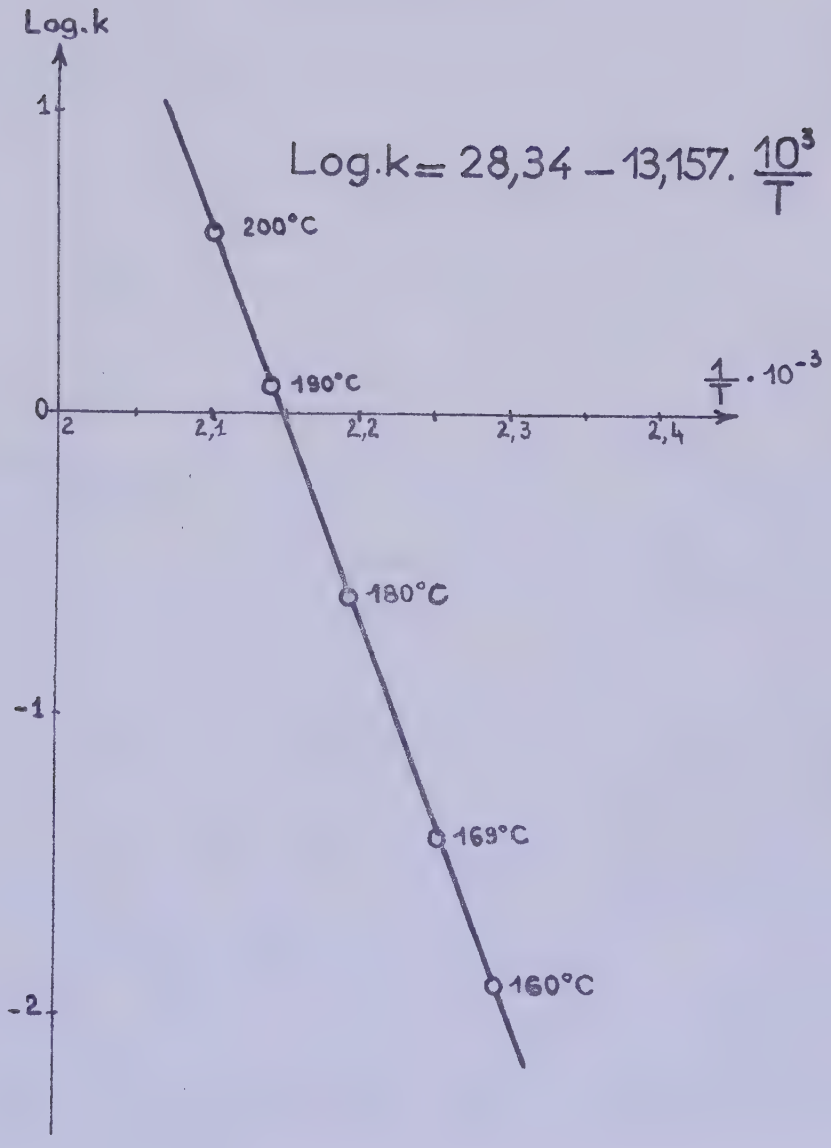
L'interprétation de cette seconde partie du réseau est certainement très complexe parce que, à la différence du premier domaine étudié, il y a certainement superposition de deux mécanismes de déshydratation distincts, interférant plus ou moins l'un avec l'autre. Le premier correspondant à la réaction schématique :

$$V_2O_4, 2H_2O \longrightarrow V_2O_4, H_2O + H_2O$$

et le second à la réaction :

$$V_2O_4, H_2O \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

Courbe 12.


Log.k
1
0
-1
-2
2
2,1
2,2
2,3
2,4
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
Log.k = 28,34 – 13,157. $\frac{10^3}{T}$
200°C
190°C
180°C
169°C
160°C

mécanismes encore compliqués par le fait que l'étude statique du chapitre I nous a suggéré, qu'il existe peut être deux variétés allotropiques distinctes de V_2O_4, H_2O se transformant l'une dans l'autre à la température de 140°C.

C'est dans l'optique de cette hypothèse que nous allons nous placer. La vitesse globale de départ de l'eau est alors déterminée par les vitesses respectives v_1, v_2, v_3 des trois réactions suivantes :

$$V_2O_4, 2H_2O \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O \qquad (v_1)$$

$$(V_2O_4, H_2O)_1 \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_2 \qquad (v_2)$$

$$(V_2O_4, H_2O)_2 \longrightarrow V_2O_4 + H_2O \qquad (v_3)$$

Au-dessous de 140°C, seul le mécanisme (1) a lieu et obéit à la cinétique étudiée précédemment. Au voisinage immédiat de 140°C, mais un peu au-dessous de cette température, la seule phase solide qui subsiste au bout d'un temps très long est $(V_2O_4,H_2O)_1$ dont nous connaissons la densité : $d_1 = 2,71$.

Au-dessus de 140°C, les trois mécanismes interviennent effectivement. Cependant, il est légitime de préciser que v_1 est alors bien supérieur à v_2 et à v_3. Autrement dit, la première molécule d'eau va partir presque quantitativement avant que la seconde molécule d'eau ne soit mobilisée. On comprend alors pourquoi il existe un crochet très net sur l'isotherme correspondant des courbes 3.

Etudions maintenant le départ de la seconde molécule d'eau. Il est frappant de constater que les courbes ne présentent plus dans ce domaine de pseudo-paliers, ce qui semble en contraste avec ce qui a été dit précédemment.

L'hypothèse que nous suggérons est alors la suivante : la courbe de densités (courbe 9a) montre que l'hydrate $(V_2O_4, H_2O)_2$ a une densité nettement supérieure à l'hydrate $(V_2O_4, H_2O)_1$. Il en résulte que la formation de $(V_2O_4, H_2O)_2$ au profit de $(V_2O_4, H_2O)_1$ ne peut se faire que par la formation de fissures à l'intérieur des microcristallites, ce qui correspond à une augmentation notable de la surface libre

par laquelle les molécules d'eau formées dans un premier temps peuvent se libérer.

Donc au cours de la seconde partie de la déshydratation, il y aurait bien mise en jeu d'une énergie d'activation $E'_o > E_o$, mais une fois que les molécules d'eau seraient libérées des liaisons chimiques qui les retiennent, elles ne seraient plus encagées et pourraient partir librement. La cinétique serait donc formellement simple.

Il est bien certain que les mécanismes (1) et (2) ne sont pas nettement séparés comme nous l'avons admis schématiquement, mais qu'ils se superposent plus ou moins au voisinage de la composition V_2O_4, H_2O.

VI - CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA DESHYDRATATION SOUS VIDE DE $V_2O_4, 2H_2O$:

De cette étude sur la déshydratation sous vide du bihydrate de l'oxyde vanadeux $V_2O_4, 2H_2O$, après examen du réseau de courbes obtenu (courbes 3), nous pouvons déduire :

1°) L'existence certaine d'un hydrate de formule V_2O_4, H_2O, obtenu par déshydratation de $V_2O_4, 2H_2O$ à une température de 140° - 142°C.
Ce composé est une poudre noire très fine. Il ne donne apparemment aucune raie sur son cliché de rayon X.

2°) L'existence possible d'un second hydrate ayant même formule
Ceci nous avait déjà été suggéré par l'étude des tensions de vapeur, mais semble confirmé par la variation brutale des densités au voisinage de 140°C, par la discontinuité des courbes de susceptibilité magnétique et par l'interprétation cinétique des courbes de déshydratation.

3°) La présence dans le produit initial de 3 types de molécules d'eau :

- de l'eau d'interposition ou d'adsorption liée au solide par des forces faibles comparables à des forces de Van der Vaals, qui disparaissent facilement en laissant le produit sous vide en présence de P_4O_{10} à la température de la salle.

- de l'eau liée plus fortement qui ne disparait pas à froid sous vide en présence d'anhydride phophorique. Cette eau ne s'élimine que par élévation de température au-dessus de 50°C, mais elle apparait comme étant de deux types différents :

  - de l'eau sans doute préexistante à l'intérieur du réseau cristallin, qui s'élimine assez aisément, suivant les modalités que nous avons décrites en détail.

  - de l'eau fixée encore plus solidement et qui, elle, ne préexiste peut être pas dans le corps envisagé et qui pratiquement ne s'élimine complètement qu'à partir de 190°C.

CHAPITRE II - QUATRIEME PARTIE

DESHYDRATATION SOUS DIFFERENTES TENSIONS DE VAPEUR D'EAU

Nous avons constaté que dans le domaine de température situé au-dessous de 140°C la limite de déshydratation sous vide du dihydrate vanadeux semble être une fonction presque linéaire de la température puisque nous avons trouvé que son équation est :

$$n = + 0{,}61.10^{-4} T^2 - 5{,}73 . 10^{-2} T + 12{,}58$$

n étant le nombre de moles d'eau perdues par mole de V_2O_4, $2H_2O$.

Nous pouvons nous demander si d'autres facteurs extérieurs ne modifieraient pas la valeur de cette limite, et si en particulier, une variation de la tension de vapeur d'eau n'influerait pas sur le nombre de moles d'eau perdues. C'est pourquoi, nous avons jugé bon de faire une étude systématique de la déshydratation isotherme de V_2O_4, $2H_2O$ sous tension de vapeur d'eau.

Il eût été à priori intéressant de pouvoir faire varier cette tension dans un large domaine. Il était toutefois difficile d'opérer sous une tension de vapeur d'eau supérieure à la tension de vapeur saturante à la température de la salle. Il serait en effet nécessaire de thermostater la totalité de l'appareil fort encombrant, ce qui était techniquement difficile à réaliser. Nous n'avons pas cherché à le faire et nous nous sommes limités à étudier l'influence de la tension de vapeur d'eau dans le domaine (0 - 25 mm) cette dernière limite correspondant à une température d'environ 26°C.

Cette étude pouvait être conduite de deux manières différentes

1°) nous pouvions d'abord chauffer l'échantillon sous vide et ainsi commencer la déshydratation pendant quelques minutes, puis introduire la vapeur d'eau. Dans ce cas, le début de la déshydratation aurait été effectué sous vide et non dans les conditions désirées, c'est pourquoi nous avons préféré la seconde méthode.

2°) l'échantillon est soumis au départ (température ambiante) à l'action de la vapeur d'eau. Dans ces conditions, comme nous l'avons déjà observé précédemment, V_2O_4, $2H_2O$ s'hydrate rapidement. Lorsque cette fixation d'eau est terminée et que l'équilibre s'établit (ce qui nécessite environ 1 heure) on commence alors la déshydratation, qui a lieu cette fois sous tension de vapeur.

Cette seconde méthode, nous oblige donc à faire au préalable une étude de l'hydratation de V_2O_4, $2H_2O$ sous différentes tensions de vapeur d'eau.

I - MODE OPERATOIRE

L'appareil étant à la température de la salle, l'échantillon y est introduit. On fait le vide pour chasser l'eau d'interposition. Puis on crée alors une tension de vapeur d'eau déterminée, ce qui va nous permettre d'étudier l'hydratation du produit dans des conditions bien définies.

Lorsque l'hydratation est terminée, c'est-à-dire lorsque le poids de la nacelle et de son contenu ne varie plus, on plonge le tube laboratoire E dans le bain thermostatique qui se trouve à la température désirée, la déshydratation sous tension de vapeur d'eau commence alors.

Lors de la description de l'appareil, cette utilisation sous tension de vapeur a d'ailleurs été décrite en détail.

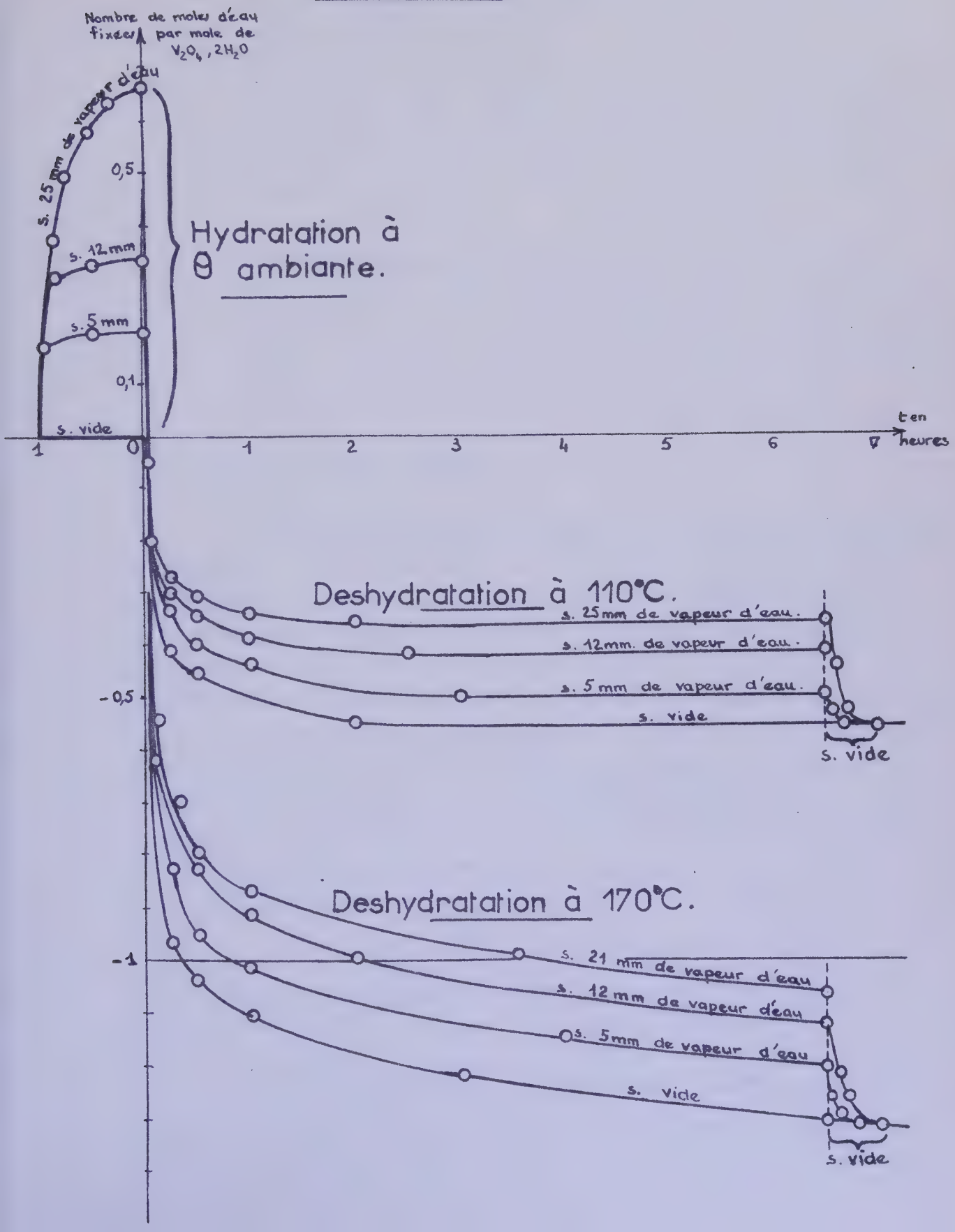
Nous avons réalisé deux séries de déshydratation sous différentes tensions de vapeur d'eau, les unes à 110°C (température comprise dans le premier domaine), les autres à 170°C (second domaine de température).

II - DESCRIPTION DES RESEAUX OBTENUS :

Les résultats obtenus (courbes 13) nous ont permis d'observer les faits suivants :

- à température ambiante : hydratation du dihydrate de l'oxyde vanadeux. Cette hydratation est d'autant plus importante que la tension de vapeur d'eau est plus grande. L'eau d'interposition fixée atteignant 2/3 de molécule sous la pression de 25 mm de vapeur d'eau.

Courbes 13.


Nombre de moles d'eau fixées par mole de $V_2O_5, 2H_2O$
s. 25 mm de vapeur d'eau
0,5
s. 12 mm
s. 5 mm
0,1
s. vide
Hydratation à θ ambiante.
t en heures
1
0
1
2
3
4
5
6
7
Deshydratation à 110°C.
s. 25 mm de vapeur d'eau.
s. 12 mm. de vapeur d'eau.
s. 5 mm de vapeur d'eau.
s. vide
s. vide
-0,5
Deshydratation à 170°C.
s. 21 mm de vapeur d'eau
s. 12 mm de vapeur d'eau
s. 5 mm de vapeur d'eau
s. vide
s. vide
-1

- pour une température comprise dans le premier domaine (c'est-à-dire au dessous de 140°C,) nous obtenons des déshydratations qui, rapides au début, deviennent pratiquement nulles au bout de deux heures, ceci se traduisant sur les courbes par la formation de pseudo-paliers pratiquement horizontaux. Les valeurs "limites" de déshydratation ainsi obtenues diminuent lorsque la tension de vapeur d'eau augmente.

- pour une température supérieure à 140°C, les paliers précédents, n'existent plus, mais toutes les courbes semblent tendre vers une même limite, limite correspondant à la perte de 2 molécules d'eau. Seules les vitesses de déshydratation varient et semblent diminuer lorsque la tension en vapeur d'eau croît.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Hydratation à température ambiante sous différentes tensions de vapeur d'eau : au début des essais, après l'introduction de l'échantillon, nous avons réalisé le vide en présence d'anhydride phosphorique afin de chasser entièrement l'eau d'interposition que le produit peut contenir. Nous avons alors du dihydrate de l'oxyde vanadeux parfaitement sec, ce qui nous permettra d'étudier son hydratation sous une tension de vapeur d'eau déterminée.

On pourra réaliser l'expérience sous différentes tensions de vapeur d'eau. Des résultats expérimentaux obtenus, nous voyons que le nombre de molécule d'eau d'interposition, varie pratiquement linéairement avec la tension de vapeur d'eau jusqu'à 2/3 de molécule, ce dernier résultat correspondant a une tension de vapeur d'eau de 25 mm.

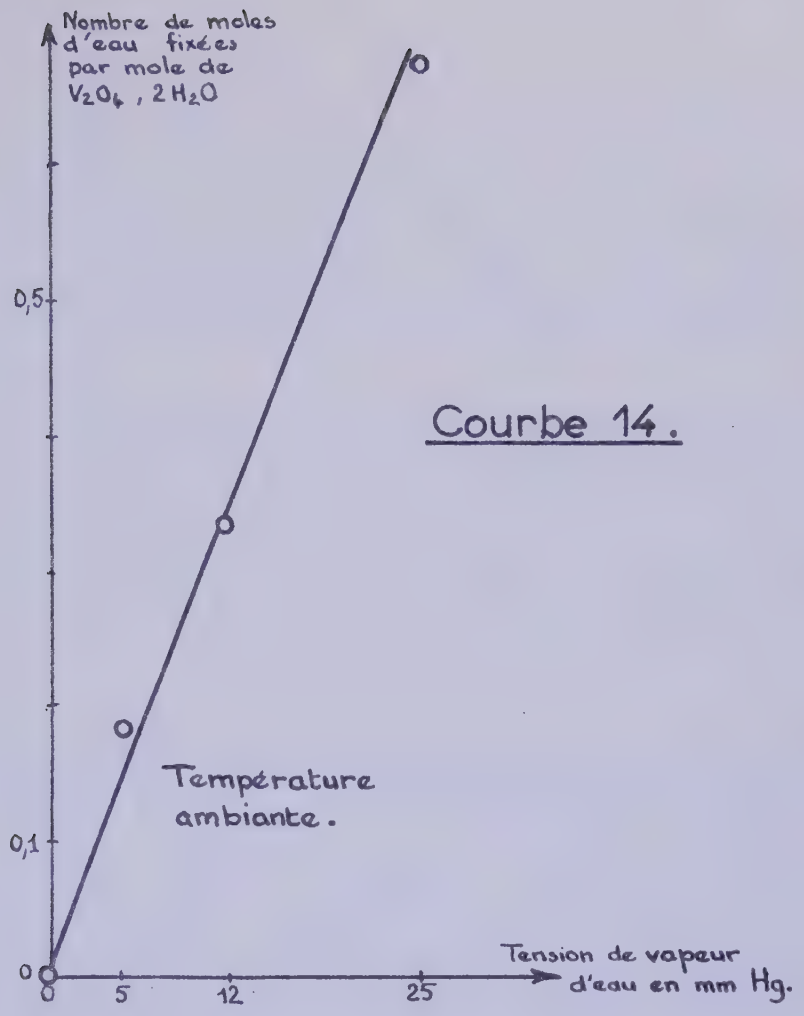
Ce phénomène se traduit par l'équation

$$n = 2{,}66 \cdot 10^{-2}\, p$$ représentée par la courbe 14.

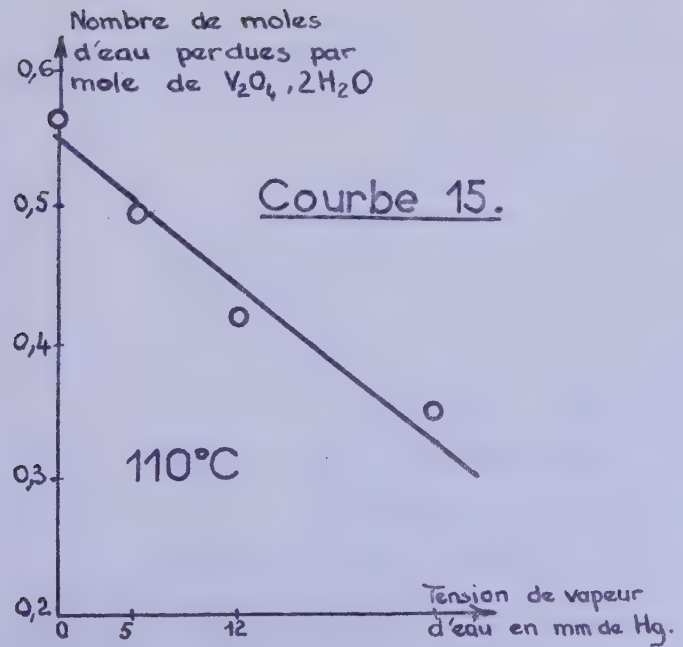
n étant le nombre de molécules d'eau fixée par molécule de $V_2O_4, 2H_2O$.
p représentant la tension de vapeur d'eau exprimée en mm de Hg

Ce phénomène suit donc la loi d'adsorption de Langmuir $q = \frac{A\,P}{1 + BP}$ (où q est la quantité de gaz adsorbée), qui aux très basses pressions peut s'écrire :

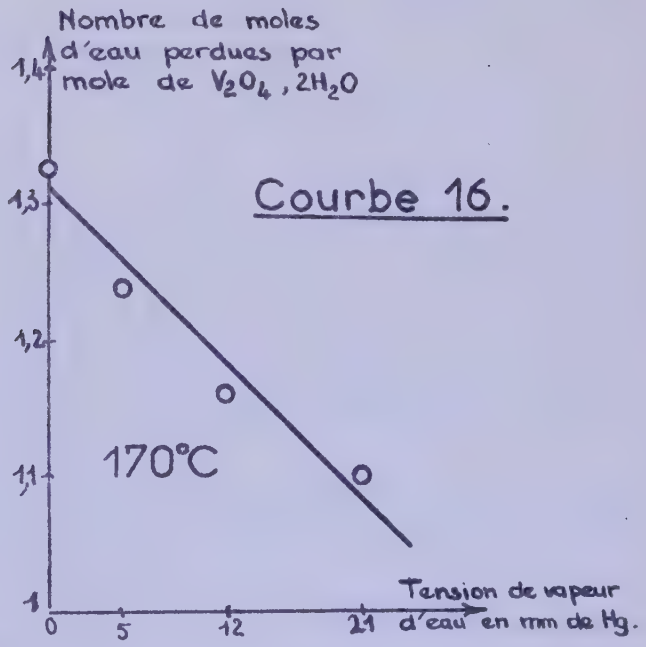
$$q = A\,P$$



Courbe 14.



Courbe 15.



Courbe 16.

Nous remarquons aussi que la vitesse de fixation diminue lorsque la quantité d'eau fixée croit. Sous 5 mm de vapeur cette eau se fixe très rapidement puisqu'au bout de 10 minutes, le phénomène est pratiquement terminé ; tandis que sous 25 mm de tension de vapeur, il faut attendre près d'une heure pour obtenir la fin de l'hydratation. Ceci est en accord avec les règles de l'adsopption.

Enfin le dernier point qui renforce notre hypothèse d'adsorption provient du fait que l'eau fixée à température ambiante par V_2O_4, $2H_2O$ s'élimine très rapidement sous vide.

Le phénomène d'hydratation que nous venons de décrire s'interprète très bien en admettant que l'eau fixée dans ce premier temps est de l'eau d'adsorption.

2) Déshydratation à 110°C sous différentes tensions de vapeur d'eau : nous avons constaté qu'à 110°C, température comprise dans le premier domaine étudié précédemment, nous obtenions un phénomène analogue à celui observé sous vide. Les courbes représentant la déshydratation sous différentes tensions de vapeur d'eau deviennent rapidement presque horizontales, c'est-à-dire que le phénomène devient alors extrêmement lent et qu'il atteint pratiquement une valeur limite. Mais nous pouvons constater que cette limite de déshydratation dépend de la valeur de la tension de vapeur d'eau, et la perte en eau décroit lorsque l'atmosphère s'enrichit en vapeur d'eau.

Le nombre de moles d'eau perdues par une mole de V_2O_4, $2H_2O$ à 110°C peut être représenté pratiquement par une droite (courbe 15)

$$n_{\text{moles d'eau perdues}} = -1{,}68 \cdot 10^{-2} p + 0{,}566$$

Nous nous sommes demandéssi l'écart entre la quantité d'eau perdue sous vide à 110°C et la quantité d'eau perdue sous tension de vapeur à cette même température (la comparaison étant faite au bout d'un temps assez long pour que l'on se trouve sur les pseudo-paliers), ne s'expliquerait pas tout simplement par la présence d'une certaine quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon partiellement déshydraté.

L'expérience prouve qu'il en est bien ainsi. En effet, si l'on fait le vide, à cette température sur l'échantillon partiellement déshydraté sous

tension de vapeur d'eau, on constate qu'il perd très rapidement une certaine quantité d'eau et qu'à l'équilibre, la quantité d'eau totale perdue est la même que la quantité d'eau perdue si l'échantillon avait été maintenu sous vide (courbe 13). On constate de plus que cette eau adsorbée à 110°C sur l'échantillon partiellement déshydraté est notablement inférieur à celle fixée, sous la même tension par V_2O_4, $2H_2O$. On ne peut toutefois en tirer aucune conclusion puisque non seulement la température a varié, mais aussi le composé-support.

Quoiqu'il en soit, dans ce domaine, nous pouvons encore considérer que la variation de la quantité d'eau perdue, par V_2O_4, $2H_2O$ sous différentes tensions de vapeur d'eau est caractéristique d'un phénomène d'adsorption.

3) Déshydratation à 170°C sous différentes tensions de vapeur d'eau :

Comme dans le cas précédent, à chaque tension de vapeur d'eau correspond un isotherme bien défini, et, lorsque la tension en vapeur d'eau augmente, la perte en eau au bout d'un temps déterminé décroit lorsque la tension de vapeur d'eau augmente (courbe 13).

Il existe entre le nombre de moles d'eau perdues au bout d'un temps déterminé (8 heures par exemple) et la tension de vapeur d'eau imposée, une relation quasi linéaire (courbe 16) et l'on a approximativement :

$$n = 1{,}96 \cdot 10^{-2} p + 1{,}333$$

De même que dans le cas précédent, si l'on fait le vide au bout d'un temps déterminé sur un échantillon préalablement maintenu sous la tension p, on observe (courbe 13) une nouvelle et rapide déshydratation et l'état du système coïncide alors avec celui que l'on aurait obtenu en tirant directement sous vide à la température considérée.

Il existe toutefois deux différences avec le cas des isothermes 110°C :

- d'une part, les courbes sous tension p ne sont plus des pseudo-paliers mais continuent à décroître lorsque le temps augmente, comme dans le cas ou p = 0

- d'autre part, au bout d'un temps déterminé (8 heures par exemple) l'écart entre l'ordonnée d'une courbe (p) et d'une courbe (o) est plus important à 170°C qu'à 110°C, comme le montrent d'ailleurs les relations empiriques $n = f(p)$ que nous avons données.

L'interprétation est ici un peu plus complexe que dans le cas précédent où seul le phénomène d'adsorption pouvait expliquer un écart entre les pseudo-paliers. Ici, en effet, l'écart obtenu peut provenir de deux causes distinctes :

- d'une part, le fait que la vitesse de déshydratation est une fonction décroissante à un instant donné de la tension de vapeur d'eau imposée (cette cause ne pouvant intervenir dans le cas précédent, puisque les comparaisons étant faites entre les pseudo-paliers, à un instant pour lequel on avait toujours la vitesse à peu près nulle.)

- d'autre part d'un phénomène d'adsorption.

  Il est légitime de penser que puisque l'adsorption est une fonction décroissante de la température, ce phénomène doit être moins important à 170°C qu'à 110°C. On ne peut cependant l'affirmer puisque le support n'est pas le même à 110° et à 170°C. Il semble toutefois raisonnable de penser, puisque l'écart entre les courbes à 170°C est supérieur à l'écart correspondant à 110°, que la première cause : influence de la vitesse de déshydratation, est dominante dans ce domaine.

  Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il en est bien ainsi et qu'au dessus de 140°C les phénomènes d'adsorption, lorsque p est inférieur à 25mm sont pratiquement inexistants.

IV - CONCLUSION

L'étude de la déshydratation du dihydrate de l'oxyde vanadeux sous différentes tensions de vapeur d'eau nous permet de dire :

1) qu'à température ambiante, l'hydratation du produit est rapide.

Pour le domaine de tension envisagé, c'est une fonction croissante et linéaire de la pression de vapeur d'eau. Ce phénomène peut être représenté par l'équation de Langmuir relative à l'adsorption physique aux basses pressions et l'eau ainsi fixée semble être de l'eau d'adsorption. Pour confirmer ce résultat, nous avons constaté que cette eau était chassée rapidement sous vide. Cependant, pour pouvoir affirmer ce caractère d'adsorption, il nous aurait fallu opérer sous des tensions de vapeur d'eau plus importantes ce qui nécessitait un appareillage entièrement calorifugé que nous n'avions pas.

2) que pour le premier domaine de température, c'est-à-dire au-dessous de 140°C, nous avons rapidement une limite dans la déshydratation, la perte en eau décroissant lorsque la tension devapeur d'eau croît. Ce qui peut s'exprimer sous une autre forme : le produit de déshydratation sous tension de vapeur d'eau contient une quantité d'eau plus grande que lorsqu'il est déshydraté sous vide, Cette quantité d'eau restante croissant linéairement avec la tension de vapeur, peut correspondre à de l'eau d'adsorption.

Mais ne pouvant pas opérer sous des tensions plus élevées, nous ne pouvons pas être absolument affirmatif.

3) que pour le second domaine de température, tout se passe comme si l'adsorption devenait négligeable, et comme si les écarts observés entre les courbes provenaient simplement d'une diminution de la vitesse de déshydratation. Quelle que soit la valeur de p ($p < 25mm$) la déshydratation tend toujours vers le terme V_2O_4 suivant la réaction :

$$V_2O_4 , H_2O \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

CHAPITRE II - CINQUIEME PARTIE

CYCLES DE DESHYDRATATION ET DE REHYDRATATION

Nous venons de constater qu'une augmentation de la tension de vapeur d'eau agissait de façon importante sur l'hydratation à température ambiante du dihydrate de l'oxyde vanadeux, ainsi que sur sa déshydratation statique isotherme.

Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement la réhydratation des produits partiellement déshydratés, dans diverses conditions de température espèrant ainsi, par un moyen détourné, mettre plus clairement en évidence les divers types de molécules d'eau participant à la structure de V_2O_4, $2H_2O$.

Les cas suivants ont été successivement envisagés :

- réhydratation à des températures inférieures à 140°C de produits plus ou moins déshydratés
- réhydratation à des températures supérieures à 170°C de produits presque totalement déshydratés
- réhydratation à des températures supérieures à 170°C de produits partiellement déshydratés. Nous justifierons ultérieurement la nécessité de cette dernière étude.

Nous avons complété les études faites dans ces divers domaines en envisageant non seulement la réhydratation, mais en effectuant des cycles complets de déshydratation et de réhydratation. Cette méthode des cycles, utilisée déjà par Monsieur Barret dans un cas d'ailleurs fort différent (16), nous a conduit à des résultats particulièrement intéressants.

I - CYCLES DE DESHYDRATATION ET DE REHYDRATATION OBTENUS A MOINS DE 140°C

Les conditions opératoires réalisées pour cet essai sont :

température de déshydratation 100°C

température de réhydratation 17°C ce qui correspond à une tension de vapeur d'eau de 15mm de mercure environ.

Après avoir introduit le produit dans l'appareil à la température ambiante, on fait le vide pour chasser l'eau d'adsorption qu'il peut avoir fixé.

Puis une première déshydratation sous vide à 100°C, nous donne une portion de courbe O B analogue à celle obtenue précédemment (courbe 17) : déshydratation rapide au départ, qui semble atteindre rapidement une limite.

Au bout de 5 heures $\frac{1}{2}$ le produit a perdu 0,444 moles d'eau. C'est alors que nous réhydratons à température ambiante. En 18 heures sous 15mm de vapeur d'eau, le produit capte 0,531 moles d'eau, ce qui est représenté par la portion de courbe BC. Nous constatons que la vitesse de réhydratation qui était importante au début, diminue vite avec le temps. Il est à remarquer que la déshydratation semble plus rapide que la réhydratation.

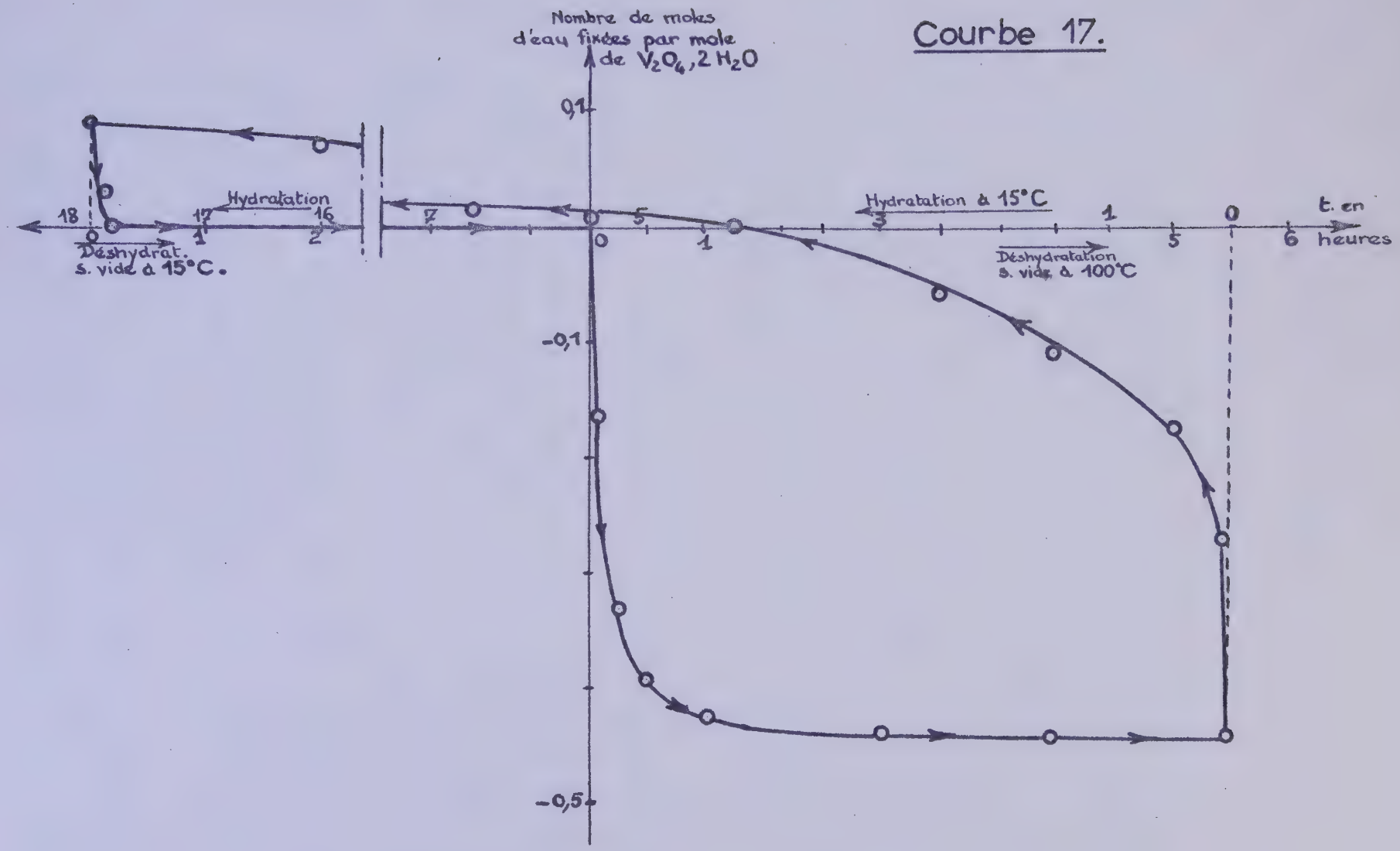
Nous effectuons alors une déshydratation sous vide à 17°C pour chasser l'eau d'adsorption qui s'est fixée pendant la réhydratation, le produit perd alors 0,087 moles d'eau, ce qui le ramène à son point de départ. Cette déshydratation correspond à la courbe CD.

Ainsi ce premier cycle, comprenant : une déshydratation sous vide à 100°C puis une réhydratation à 17°C et enfin une déshydratation à température ambiante sous vide, nous conduit au produit de départ, tout au moins stoechiométriquement.

Une seconde déshydratation à 100°C nous redonne exactement la même courbe OB, de même une nouvelle réhydratation à environ 17°C correspond à la portion de courbe BC obtenue lors de la première réhydratation. Enfin à 17°C sous vide, nous revenons à nouveau au point de départ.

Ce second cycle de déshydratation et de réhydratation correspond exactement au premier. Avec le même échantillon, nous avons réalisé successivement 4 cycles dans les mêmes conditions. Ces quatre cycles sont identiques et redonnent un produit analogue à celui de départ, seule sa couleur a légèrement varié..

Courbe 17.


Nombre de moles
d'eau fixées par mole
de $V_2O_5, 2H_2O$
0,1
-0,1
-0,5
Hydratation
Déshydrat.
s. vide à 15°C.
Hydratation à 15°C
Déshydratation
s. vide à 100°C
t. en
heures

Dans ce domaine de température la réaction :

$$V_2O_4, 2H_2O \rightleftharpoons (V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O$$

semble donc parfaitement réversible. Après chaque réhydratation, on obtient toujours le même corps de formule $V_2O_4, 2H_2O$, ayant toujours la même structure, et ayant toujours la même surface spécifique, puisque la quantité d'eau adsorbée sous une pression donnée reste la même quel que soit le nombre de cycles parcourus. (Signalons toutefois que l'échantillon initial adsorbe une quantité d'eau supérieure, à la quantité d'eau constante adsorbée par V_2O_4, $2H_2O$ après chacun des cycles. Le premier cycle se manifeste donc par une légère diminution de la surface spécifique qui reste ensuite constante).

Comme nous l'avons déjà dit, la réhydratation est plus lente que la déshydratation, bien que pendant un temps relativement court au départ, (10 à 20 minutes), les vitesses semblent égales en chaque point. Ceci peut s'expliquer simplement par le fait que le début de la réhydratation est la superposition de 2 phénomènes distincts :

l'un étant une réhydratation
l'autre correspondant à l'adsorption qui est importante au départ.

Donc la vitesse de réhydratation totale durant les 15 premières minutes, est la somme de deux vitesses. Puis l'adsorption, comme nous l'avons vu est rapidement terminée, alors seule entre en jeu la vitesse de réhydratation, qui déjà lente au départ diminue encore avec le temps. Ce qui fait, que pendant 15 minutes environ, la réhydratation totale est aussi rapide que la déshydratation.

Cette parfaite réversibilité du phénomène, confirme l'hypothèse que nous avions faite précédemment à savoir que la molécule d'eau mobilisée dans le domaine de température inférieure à 140°C préexiste à l'intérieur du réseau. On comprendrait en effet très mal qu'une réaction du genre

$$OH^- + OH^- \longrightarrow H_2O + O^{--}$$

ait lieu ici, car celle-ci entrainerait certainement un boulversement notable de la structure de ce réseau ne pouvant pas être compatible avec la reversibilité observée. Par contre, si l'eau est préexistante et si son départ ne se

manifeste que par un effondrement d'ensemble de la structure, on conçoit très bien que cette eau puisse être fixée à nouveau avec reproduction du réseau initial.

II - CYCLES DE DESHYDRATATION ET DE REHYDRATATION, LA DESHYDRATATION AYANT LIEU A PLUS DE 140°C (courbe 18)

Expérimentalement nous avons choisi les conditions suivantes :

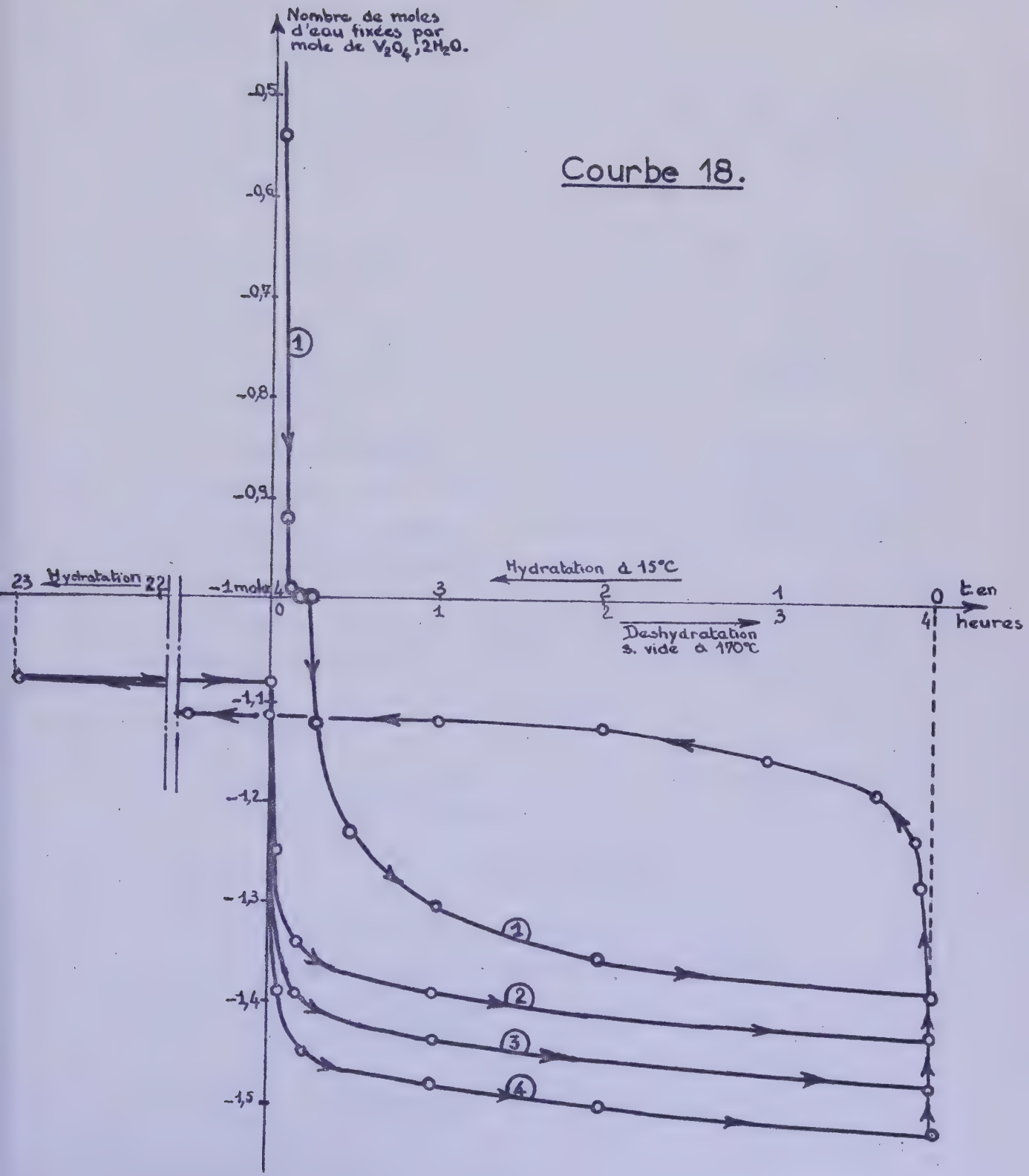
température de déshydratation : 179°C
tension de vapeur d'eau pendant la réhydratation : environ 15mm de mercure (17°C).

L'échantillon placé sous vide pour le débarrasser de son eau d'adsorption est ensuite soumis à une déshydratation à 170°C. Comme nous l'avons déjà dit, la courbe obtenue OBC présente une rupture de pente correspondant à la perte de 1 molécule d'eau (point B), puis la déshydratation continuant, cette courbe semble avoir une asymptote correspondant à la perte de 2 molécules d'eau. Au bout de 4 heures, le produit a perdu environ 1,388 moles d'eau.

A température ambiante, sous 15mm de tension de vapeur, le produit se réhydrate très vite au départ, puis de plus en plus lentement. Contrairement, à ce qui se produisait dans le premier domaine, la réhydratation n'est pas complète. Il semble que la courbe de réhydratation C E ait pour asymptote la droite d'ordonnée 1, ce qui correspond à la perte de 1 molécule d'eau. En effet au bout de 4 heures 30 de réhydratation, le produit a repris 0,25 moles d'eau et après 24 heures, 0,305 moles. La réhydratation à 1 molécule d'eau n'est pas complète au bout de ce laps de temps, mais on peut penser que si l'expérience durait assez longtemps, on obtiendrait V_2O_4,H_2O.

Une déshydratation sous vide à température ambiante n'apporte aucune modification au produit réhydraté. Celui-ci ne contient donc pas d'eau d'adsorption, ce qui justifie la remarque faite dans le chapitre précédent (déshydratation conduite à 170°C sous tension de vapeur d'eau).

Courbe 18.


Nombre de moles d'eau fixées par mole de V_2O_4, $2H_2O$.
-0,5
-0,6
-0,7
-0,8
-0,9
-1,1
-1,2
-1,3
-1,4
-1,5
1
23 Hydratation 22
-1 mole 4
0
Hydratation à 15°C
3 1
2 2
1 3
0
4
t en heures
Deshydratation s. vide à 170°C
1
2
3
4

Une seconde déshydratation sous vide à 170°C durant le même temps que la première, c'est-à-dire 4 heures, provoque une perte en eau un peu supérieure. La portion de courbe DG représentant cette seconde déshydratation se trouve légèrement décalée vers le bas par rapport à la partie BC. Le produit perd environ 0,044 moles d'eau en plus.

Une seconde réhydratation à température ambiante est sensiblement analogue à la première et semble finalement conduire au monohydrate. Enfin en tirant sous vide, nous constatons encore que le produit ne contient pas d'eau d'adsorption.

Si nous déshydratons une troisième fois dans les mêmes conditions, nous obtenons encore une portion de courbe identique aux précédentes, mais décalée à nouveau d'environ 0,044 moles vers le bas. Une troisième réhydratation sous 15mm de tension de vapeur d'eau suivie d'une déshydratation sous vide donne également le même résultat que les 2 premières.

Nous avons effectué un quatrième cycle, celui-ci lors de la déshydratation sous vide à 170°C est encore décalé de 0,044 moles vers le bas par rapport à la troisième, et la réhydratation conduit toujours à V_2O_4, H_2O ; produit ne contenant pas d'eau d'adsorption.

Tous ces faits expérimentaux s'interprètent très bien en admettant l'existence de deux variétés allotropiques $(V_2O_4,H_2O)_1$ -$(V_2O_4, H_2O)_2$

En effet :

- au-dessous de 140°C et comme nous l'avons déjà dit on aurait uniquement la réaction

$$V_2O_4, 2H_2O \rightleftharpoons (V_2O_4,H_2O)_1 + H_2O$$

cette réaction étant parfaitement réversible.

- au-dessus de 140°C, nous aurions successivement :

$$V_2O_4,2H_2O \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O \qquad (1)$$

$$(V_2O_4, H_2O)_1 \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_2 \qquad (2)$$

$$(V_2O_4, H_2O)_2 \longrightarrow V_2O_4 + H_2O \qquad (3)$$

Admettons pour simplifier que les trois étapes soient bien séparées et aient lieu successivement, hypothèse qui comme nous le savons ne saurait être qu'approximative.

Au cours de la déshydratation, il y a alors successivement perte de l'eau "clathratée", puis transformation de la variété (1) en variété (2), puis déshydratation partielle de la variété (2).

Les courbes de déshydratation obtenues à cette température s'expliquent alors très bien en admettant que la réaction (3) est elle-même réversible , c'est-à-dire que l'on peut avoir :

$$V_2O_4 + H_2O \longrightarrow (V_2O_4 , H_2O)_2$$

Le fait que la réhydratation, qui rappelons le, est conduite non à 170°C, mais à la température de la salle, soit stoppée pour la composition stoechiométrique V_2O_4, H_2O provient simplement du fait que la forme (2) contrairement à la forme (1) n'est pas réhydratable dans ces conditions ($p < 25mm$)

Il est aisé de voir que si l'on n'admet pas cette hypothèse, il est impossible d'expliquer la réhydratation seulement partielle des échantillons portés à 170°C. En effet, s'il n'existait qu'une forme de V_2O_4, H_2O, on ne comprendrait absolument pas pourquoi cette forme se réhydraterait totalement au-dessous de 140°C pour redonner V_2O_4, $2H_2O$, et ne se réhydraterait absolument plus à une température supérieure à 140°C.

Nous avons constaté de plus que :

1) $(V_2O_4, H_2O)_1$ réhydraté donne $V_2O_4, 2H_2O$, ce dernier fixant par adsorption une quantité d'eau notable

2) $(V_2O_4, H_2O)_2$ ne peut fixer d'eau d'adsorption, ce qui va nous permettre de donner une explication définitive de l'action de différentes tensions de vapeur d'eau sur les déshydratations effectuées à plus de 140°C.

Nous avions constaté dans le chapitre précédent qu'une augmentation de la tension de vapeur d'eau provoquait une perte en eau moins importante, pour des déshydratations isothermes effectuées à 170°C.

Nous avions attribué à ce phénomène deux causes principales : adsorption et diminution de la vitesse de déshydratation.

Si comme nous venons de le voir $(V_2O_4, H_2O)_2$, ne fixe plus d'eau d'adsorption sous 15mm de tension de vapeur, c'est-à-dire à la température ambiante, il ne saurait en fixer à la température de 170°C. Donc une augmentation de la tension de vapeur, pour des températures à 140°C, produit seulement une diminution de la vitesse de deshydratation isotherme, mais pas d'adsorption.

III - DESHYDRATATIONS PARTIELLES SOUS VIDE CONDUITES A 170°C & SUIVIES DE REHYDRATATIONS

Il est intéressant de connaître de quelle manière se fait le départ des deux molécules d'eau lorsque la température de déshydratation est supérieure à 140°C, c'est pourquoi nous avons entrepris cette étude.

Nous avons admis précédemment, pour des raisons de simplicité, que lors d'une déshydratation conduite au-dessus de 140°C, la molécule d'eau "mobile" partait intégralement avant que la molécule d'eau "stable" ne soit mobilisée, autrement dit que les deux réactions :

$$V_2O_4, 2H_2O \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O \qquad (1)$$

$$(V_2O_4, H_2O)_2 \longrightarrow V_2O_4 + H_2O \qquad (2)$$

étaient successives.

Il est certain qu'il ne saurait rigoureusement en être ainsi et que dans un certain intervalle il doit y avoir superposition des deux phénomènes, une petite quantité d'eau "stable" étant éliminée avant que la réaction (1) ne soit entièrement ~~finie~~ terminée.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous allons effectuer une déshydratation sous vide à plus de 140°C, déshydratation que nous arrêterons avant la perte de 1 molécule d'eau, pour réhydrater ensuite. On réalisera un second cycle, en poursuivant plus loin la déshydratation ; puis après une nouvelle réhydratation on recommencera un nouveau cycle en poussant toujours la déshydratation, et ainsi de suite, pour terminer par une déshydratation prolongée à 170°C, conduisant à la réaction :

$$(V_2O_4, H_2O)_2 \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

Si la molécule d'eau "clathratée" partait la première, sans que la seconde molécule soit affectée, après réhydratation, et séchage sous vide (pour enlever l'eau d'adsorption), le produit devrait reprendre la composition stoechiométrique qu'il avait au départ, soit V_2O_4, $2H_2O$. L'expérience montre qu'il en est pas ainsi. (courbes 19)

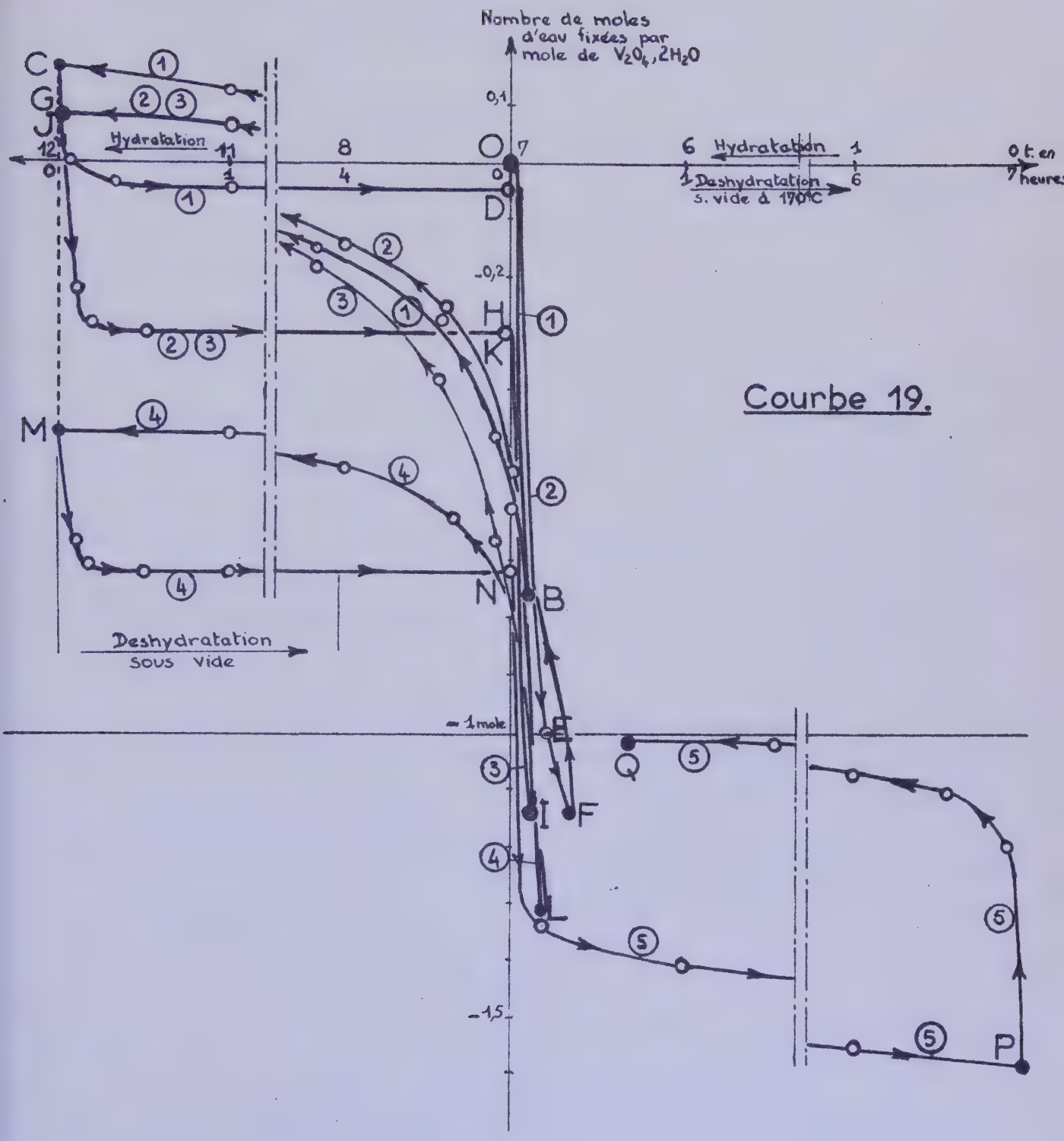
Nous prendrons les conditions opératoires suivantes :

- déshydratation sous vide à 170°C
- réhydratation sous 15 mm de mercure, ~~sous~~ à la température ambiante (environ 17°C)

La première déshydratation sous vide à 170°C est arrêtée après la perte de 0,861 molécule d'eau (portion de courbe O B). La réhydratation à 17°C semble totale puisque l'augmentation de poids de l'échantillon correspond à un gain de 1,027 mole d'eau (portion BC). Mais par séchage sous vide, il part 0,222 molécule d'eau d'adsorption. Finalement, durant ce premier cycle le produit a perdu environ 0,055 molécule d'eau.

Si, seule, la molécule d'eau "mobile" avait été touchée, elle aurait dû se refixer entièrement ; on doit donc admettre qu'une partie de la molécule "stable" a été chassée et qu'il s'est déjà formé un peu de $(V_2O_4, H_2O)_2$ c'est-à-dire qu'une faible partie de la structure cristalline a été modifiée.

Ce premier cycle semble déjà justifier l'hypothèse suivant laquelle les deux mécanismes empiètent lorsque la déshydratation sous vide est effectuée à plus de 140°C.


Nombre de moles
d'eau fixées par
mole de $V_2O_4, 2H_2O$
0,1
-0,2
-1 mole
-1,5
C
G
J
Hydratation
12
11
8
O
7
6
Hydratation
1
0 t. en heures
Deshydratation
s. vide à 170°C
D
H
K
M
N
B
E
F
I
L
Q
P
Deshydratation
sous vide

Courbe 19.

Pour confirmer ce résultat, nous allons effectuer un second cycle dans lequel la déshydratation sous vide à 170°C est poussée plus loin et nous conduit à une perte de 1,138 molécule d'eau par rapport à V_2O_4, $2H_2O$ (perte supérieure à 1 mole). Cette déshydratation est représentée par la portion de courbe D E F).

Le produit est alors réhydraté à 17°C (portion F G). Pendant sèchage sous vide, l'échantillon perd 0,394 moles d'eau d'adsorption (GH)

Ainsi pendant ce second cycle, le produit a perdu : 0,249 moles.

$- 1,083 + 1,222 - 0,388 = - 0,249$ moles

$- |DF| + |FG| - |GH| = |DH|$

Soit 0,304 moles depuis le début des opérations.

Nous voyons donc que la modification du réseau cristallin a continué, qu'une nouvelle partie de la molécule mobile n'a pu se refixer, c'est-à-dire qu'il s'est formé une quantité plus importante de $(V_2O_4, H_2O)_2$.

Nous allons maintenant effectuer une troisième déshydratation sous vide à 170°C, nous arrêtant cette fois à la même perte en eau par rapport au produit initial, que pendant le cycle précédent. C'est-à-dire que durant cette opération : (1,138 - 0,249) mole d'eau auront été chassées.

Cet essai a pour but de comparer deux déshydratations successives s'arrêtant à la même composition du produit initial.

Cette troisième déshydratation est plus rapide que la seconde, ce qui est normal d'après les résultats déjà observés dans le paragraphe précédent. Elle correspond à la portion de courbe H I, soit à une perte de 0,833 molécules d'eau. La courbe I J représente la réhydratation à température ambiante, soit un gain de 1,222 moles, et le sèchage J K correspond à une perte de 0,388 molécules d'eau.

Le bilan de l'opération est :

$$- |HI| + |IJ| - |JK| = |HK|$$

$$- 0,833 + 1,222 - 0,388 = 0 \text{ moles.}$$

Donc ce troisième cycle nous a amené au même produit que nous avions obtenu durant le deuxième cycle. Ceci est conforme à notre hypothèse puisque la déshydratation arrêtée au même stade, n'a pas modifié plus

profondément la structure de la molécule de V_2O_4, $2H_2O$ initiale.

Nous effectuons un quatrième cycle qui nous conduit au bilan suivant :

déshydratation à 170°C sous vide (K L) : perte de 1,010 molé

réhydratation à 17°C sous 15mm de tension de vapeur (L M) : gain de 0,844 mole

sèchage sous vide à 17°C (M N) : perte de 0,250 molé

D'où par rapport au cycle précédent, perte de 0,416 molé d'eau, :

$$-|K\,L| + |L\,M| - |M\,N| = |K\,N|$$

$$-1{,}010 + 0{,}844 - 0{,}250 = -0{,}416 \text{ molécule d'eau.}$$

Perte par rapport au produit initial (0 N) : 0,722 molé.

A cette déshydratation poussée plus loin correspond une modification encore plus importante du réseau.

Terminons cette série d'opérations par une déshydratation très prolongée (N P). Après réhydratation (P Q), nous sèchons sous vide. Nous constatons que l'échantillon ne contient pas d'eau d'adsorption. Ce résultat est absolument normal car la déshydratation sous vide ayant été poussée suffisamment loin, tout le V_2O_4, $2H_2O$ s'est transformé en $(V_2O_4, H_2O)_2$ qui n'adsorbe absolument rien.

Ce dernier cycle d'ailleurs nous conduit naturellement à V_2O_4,H_2O

perte durant ce cycle :

$$-|N\,P| + |P\,Q| = |N\,Q|$$

$$-0{,}861 + 0{,}572 = 0{,}289 \text{ molé d'eau}$$

perte par rapport à V_2O_4, $2H_2O$

$$|N\,Q| + |0\,N| = |0\,Q|$$

$$0{,}289 + 0{,}722 = 1{,}011 \text{ molé d'eau.}$$

Nous voyons donc que la molécule d'eau clathratée a complètement disparu.

Nous pouvons caractériser chacun des cycles précédents par la perte en eau qui lui correspond par rapport au produit de départ, c'est-à-dire par rapport à V_2O_4, $2H_2O$.

Pour celà nous allons tracer la courbe 20, où l'on porte en abscisse les quantités d'eau perdues par chauffage sous vide à 170°C pendant chaque cycle, et en ordonnées la perte en molécules d'eau clathratées perdue pendant chacun des cycles.

Nous constatons ainsi que la perte en eau clathratée au bout de chaque cycle est une fonction croissante de la perte en eau totale durant la déshydratation.

Le dernier point expérimental de cette courbe, qui correspond à une déshydratation très poussée se trouve sur un palier. Il est en effet évident que lorsque la déshydratation est suffisamment prolongée, la molécule d'eau "mobile" ne se refixe plus du tout.

Cette courbe nous montre encore que pour une température de 170°C, la molécule d'eau clathratée ne se refixe plus, lorsque la déshydratation sous vide entraine une perte d'environ 1,280 mole.

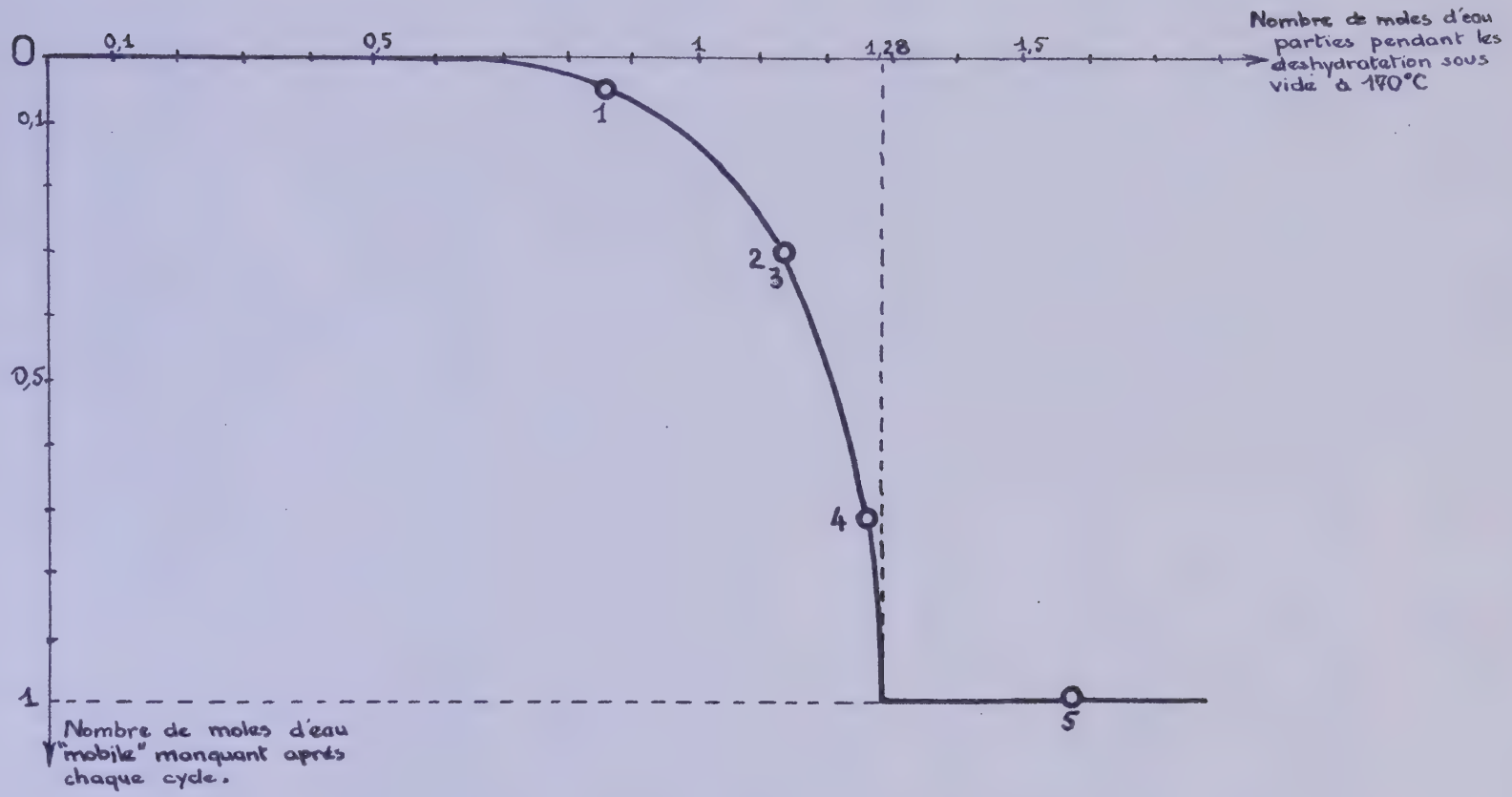
Il est à remarquer que si on opérait à une température supérieure à 170°C, on obtiendrait une courbe analogue, dont la courbure serait plus grande, c'est-à-dire que l'eau clathratée serait alors entièrement chassée pour une déshydratation totale de moins de 1,280 mole.

IV - PREUVE COMPLEMENTAIRE DE L'EXISTENCE D'UNE SECONDE VARIETE ALLOTROPIQUE DE V_2O_4, H_2O

La seule voie d'accès possible à ce second composé nous est imposée par l'étude précédente.

La méthode est la suivante :

1) déshydratation prolongée sous vide à une température supérieure à 140°C.
2) réhydratation prolongée à température de la salle des échantillons précédents.


0
0,1
0,5
1
0,1
0,5
1
1,28
1,5
1
2
3
4
5
Nombre de moles d'eau parties pendant les deshydratation sous vide à 170°C
Nombre de moles d'eau "mobile" manquant après chaque cycle.

Courbe 20.

Il est nécessaire que la déshydratation soit prolongée longtemps. En effet, comme nous venons de le voir, si le temps de déshydratation isotherme n'est pas suffisant, les échantillons obtenus renfermeraient encore du $(V_2O_4, H_2O)_1$ totalement réhydratable.

De nombreux essais ont été effectués dans ces donditions. Le produit final se présente toujours comme une poudre noire sans structure cristalline visible au microscope. Ce corps est certainement amorphe car les cliohés de rayons X ne présentent pas de raies.

Son analyse chimique confirme la formule V_2O_4, H_2O. Toutefois, le nombre de molécules d'eau fixées est toujours un peu inférieur à 1, ce qui est normal puisque la limite théorique ne saurait être atteinte qu'au bout d'un temps de réhydratation très long.

De ce point de vue, ce nouvel hydrate ne se distingue donc guère de $(V_2O_4, H_2O)_1$ décrit précédemment, sinon en ce qué la teneur en eau de $(V_2O_4, H_2O)_1$ est toujours très légèrement supérieure à 1.

Les mesures de densités donnent par contre des résultats qui différencient nettement ces deux corps.

Nous avons déjà décrit la courbe des densités en fonction de la teneur en eau restante (courbe 9a) , et nous avions observé que cette courbe subissait une variation assez rapide lorsque le nombre de moles d'eau restantes variait de 1,20 à 0,85. Précisons que les échantillons ayant servi à faire ces mesures de densité avaient été obtenus de la façon suivante :

a) <u>teneur en eau restante comprise entre 2 et 1,363</u> : déshydratation à une température inférieure à 140°C stoppée lorsque la quantité d'eau restante correspond aux valeurs indiquées.
Dans ce domaine, la seule réaction possible était :

$$V_2O_4, 2H_2O \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O$$

La densité mesurée correspond donc en fait à un mélange de V_2O_4, $2H_2O$ et de $(V_2O_4, H_2O)_1$, ce mélange comme nous l'avons déjà dit ayant une densité sensiblement constante.

b) <u>teneur en eau restante supérieure à 1,363 H_2O</u> : déshydratations conduites à des températures supérieures à 140°C, la déshydratation est stoppée au bout du temps correspondant à la quantité d'eau restante indiquée. La densité croit assez rapidement de la valeur 2,7 à la valeur 2,9 cette croissance étant continue.

Considérons d'abord le domaine correspondant aux valeurs de H_2O restante inférieures à 0,8. On sait que dans ce domaine, la totalité du $V_2O_4, 2H_2O$ a disparu, et la totalité de $(V_2O_4, H_2O)_1$ a été transformée en $(V_2O_4, H_2O)_2$. Les densités obtenues sont donc les densités de mélanges $(V_2O_4, H_2O)_2$ et V_2O_4. Il se trouve que ces densités sont à peu près constantes et voisines de 2,95. Ce qui suggère d'ailleurs que la variété $(V_2O_4, H_2O)_2$ doit avoir comme densité non pas 2,7, mais 2,95.

Nous avons effectivement mesuré cette densité et trouvé

$$d_2 = 2,95 \pm 0,03 \text{ (point C de la courbe)}$$

Lorsque la teneur en eau restante est comprise entre 1,230 et 0,863, la situation est un peu plus compliquée. En effet, les échantillons ayant été maintenus à une température supérieure à 170°C jusqu'à ce que la teneur en eau restante soit égale à la teneur en eau indiquée sur le graphique, le temps pendant lequel ils ont été déshydratés était prédéterminé et relativement court.

Nous sommes donc dans une région où coexistent les deux mécanismes de déshydratation. Les échantillons en question contiennent donc :

1) éventuellement $V_2O_4, 2H_2O$ (tout au moins lorsque $[H_2O]_r > 1$
2) $(V_2O_4, H_2O)_1$
3) $(V_2O_4, H_2O)_2$
4) éventuellement V_2O_4 (tout au moins pour $[H_2O] < 1$)

Ce qui revient donc à dire que ces échantillons sont en fait le mélange de plusieurs phases (1) et (2) ayant la densité 2,60 ; (3) et (4) ayant la densité 2,95. On conçoit donc qu'au

fur et à mesure que $[H_2O]_r$ diminue, la densité augmente progressivement. En particulier, le point A de la courbe correspondant à une valeur de $[H_2O]_r = 1$ et à une valeur de d = 2,83, ne représente nullement les caractéristiques d'un hydrate intermédiaire pur. C'est en fait un mélange de (1), (2), (3) (4), qui, accidentellement, a la composition globale V_2O_4, H_2O, mais ne correspond absolument pas à un corps pur.

Par contre, le point B correspond à un échantillon de V_2O_4, H_2O obtenu à la température de 140°C par déshydratation prolongée. Il caractérise, lui, le corps pur $(V_2O_4, H_2O)_1$ dont la densité comme nous l'avons déjà signalé est égale à d_1=2,71

Si bien que la courbe des densités idéales devrait se présenter ainsi (courbe 9b)

- mélanges $(V_2O_4, H_2O)_1$, V_2O_4,$2H_2O$: densité à peu près constante et égale à 2,6 - 2,7

Densité "limite" de $(V_2O_4, H_2O)_1$ = 2,71

- mélanges $(V_2O_4, H_2O)_2$, V_2O_4 : densité à peu près constante et de l'ordre de 2,95.

Densité "limite" de $(V_2O_4, H_2O)_2$ = 2,95

Cette courbe idéale présente donc bien une discontinuité pour la valeur de 1 H_2O, ce qui justifie l'existence des deux variétés allotropiques.

Une étude systématique comparable, concernant la susceptibilité, n'a pas été faite : comme nous l'avons déjà dit, le manque de reproductibilité imputable à une oxydation éventuelle, nous aurait certainement empêché d'en tirer des conclusions sûres. Nous nous proposons ultérieurement de compléter notre travail en ce sens.

Remarque : Il aurait été intéressant d'étudier la réhydratation sous des tensions de vapeur supérieures à 25mm afin de voir s'il était possible dans des conditions déterminées d'obtenir la réhydratation de $(V_2O_4, H_2O)_2$.

Comme nous l'avons déjà dit, et pour des raisons de difficultés techniques, cette mesure n'a pas été faite. Toutefois, des expériences de réhydratation de $(V_2O_4, H_2O)_2$ ont été conduites en tube scellé en présence d'eau liquide à des températures voisines de 180-190°C. Dans ces conditions extrêmement différentes des conditions précédentes, nous avons observé une réhydratation effective de ce corps. Au bout de 7 heures, on observe la formation d'un corps d'une couleur bleu intense et dont la composition stoechiométrique correspond à nouveau à la formule $V_2O_4, 2H_2O$. Ce corps est bien cristallisé et nous avons pu en obtenir un diagramme de poudre extrêmement net. Ce diagramme est complétement différent de celui obtenu pour $V_2O_4, 2H_2O$ rose comme le montre d'ailleurs le tableau ci-dessous et la figure D.

N°	intensité	θ grades	d	N°	intensité	θ grade	d
1	5	8,02	6,12	12	0,5	22,91	2,19
2	4	8,54	5,75	13	3	24,58	2,05
3	2	9,89	4,98	14	3	25,20	2,00
4	10	14,12	3,50	15	0,5	26,45	1,91
5	6	16,25	3,05	16	9	27,50	1,84
6	6	16,87	2,94	17	0,5	28,75	1,76
7	1	17,29	2,87	18	2	30	1,69
8	8	18,75	2,65	19	1	30,72	1,66
9	0,5	19,16	2,59	20	2	32,50	1,57
10	0,5	20	2,49	21	5	33,02	1,55
11	1	21,21	2,35				

Nous nous contentons de signaler ce curieux résultat, nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre III.

V - APPLICATION INDUSTRIELLE. ANALYSE D'UN ECHANTILLON PARTIELLEMENT DESHYDRATE.

Le seul cas intéressant à envisager, est celui d'un échantillon de V_2O_4, $2H_2O$ porté pendant un temps relativement court (2 heures par exemple) à une température supérieure à 140°C (170°C par exemple).

Cet échantillon, comme nous l'avons déjà expliqué, peut contenir :

$$\begin{cases} V_2O_4,\ 2H_2O & : x \text{ moles} \\ (V_2O_4,\ H_2O)_1 & : y \text{ moles} \\ (V_2O_4,\ H_2O)_2 & : z \text{ moles} \\ V_2O_4 \text{ amorphe} & : t \text{ moles} \end{cases}$$

Nous allons voir qu'il est possible de déterminer ces diverses grandeurs en utilisant des cycles de déshydratation et de réhydratation judicieusement combinés.

Mode opératoire possible

1) L'échantillon à analyser, placé sur la balance de Mac Bain est d'abord déshydraté pendant une dizaine d'heures à une température voisine, mais légèrement inférieure à 140°C.

Dans ces conditions, seul V_2O_4, $2H_2O$ se déshydrate pour donner $(V_2O_4, H_2O)_1$. Le nombre de moles d'eau éliminées, directement mesurable : a , est donc tel que :

$$a = x \qquad (1)$$

La composition du corps est alors la suivante :

$$\begin{cases} (V_2O_4,\ H_2O)_1 & : x + y \text{ moles} \\ (V_2O_4,\ H_2O)_2 & : z \text{ moles} \\ V_2O_4, \text{ amorphe} & : t \text{ moles} \end{cases}$$

2) Ce produit intermédiaire est réhydraté, sous une tension de l'ordre de 25 mm (à la température de la salle). Soit b le nombre de moles d'eau fixées dans ces conditions (après élimination de l'eau d'adsorption.

Dans cette seconde étape, les deux réactions de réhydratation suivantes coexistent :

$$(V_2O_4, H_2O)_1 + H_2O \longrightarrow V_2O_4, 2H_2O$$

$$V_2O_4 \text{ amorphe} + H_2O \longrightarrow (V_2O_4, H_2O)_2$$

On a donc :

$$b = x + y + t \qquad (2)$$

A la fin de la réhydratation, l'échantillon se compose de :

$$\begin{cases} V_2O_4, 2H_2O & : x + y \text{ moles} \\ (V_2O_4, H_2O)_2 & : z + t \text{ moles} \end{cases}$$

3) Une nouvelle déshydratation conduite à 140°C pendant une dizaine d'heures transforme intégralement le $V_2O_4, 2H_2O$ en $(V_2O_4, H_2O)_1$. Soit C le nombre de moles d'eau éliminées dans cette troisième phase. on a évidemment :

$$c = x + y \qquad (3)$$

Le corps restant alors est constitué comme suit :

$$\begin{cases} (V_2O_4, H_2O)_1 & : x + y \text{ moles} \\ (V_2O_4, H_2O)_2 & : z + t \text{ moles} \end{cases}$$

4) Une déshydratation totale sous vide à température voisine de 200°C conduit alors uniquement à V_2O_4 amorphe. Si d représente le nombre de moles d'eau perdues au cours de cette déshydratation, on a manifestement :

$$x + y + z + t = d \qquad (4)$$

Les quatre relations obtenues :

$$a = x$$
$$b = x + y + t$$
$$c = x + y$$
$$d = c + y + z + t$$

permettent effectivement de connaître la composition du système initial :

$$\begin{cases} x = a \\ y = c - a \\ t = b - c \\ z = d - b \end{cases}$$

Il serait d'ailleurs possible d'effectuer un contrôle en mesurant la masse volumique initiale de ce même échantillon.

Il ne nous a pas paru nécessaire, en ce qui concerne notre travail d'effectuer une telle analyse. Celle-ci par contre deviendrait certainement indispensable, si l'on voulait interpréter correctement la susceptibilité magnétique des composés partiellement déshydratés.

- CHAPITRE III -

ETUDE QUALITATIVE DE L'OXYDATION DE V_2O_4, $2H_2O$ ROSE

I - HISTORIQUE

Gain (3) en 1906 observe que l'hydrate rose, abandonné à l'air perd lentement sa teinte lilas pour devenir successivement brun, pins vert-olive. Cet auteur pense d'abord qu'il peut s'agir d'une hydratation de l'échantillon à l'air humide ; mais, reprenant la même expérience en tube scellé sous une pression d'air résiduelle d'environ 4mm de mercure, il observe, au bout d'une quinzaine de jours, le même changement de teinte. Il en déduit que ce phénomène ne peut s'interpréter que par l'existence de deux variétés allotropiques : l'une rose, l'autre verte. Ce point de vue est confirmé par l'analyse de divers échantillons roses ou verts : ils répondent tous à la formule globale V_2O_4, $2H_2O$. Il ne semble pas que la possibilité d'une oxydation eut été envisagée.

Parisi (6) en 1926 reprend les expériences de Gain, retrouve les phénomènes décrits par cet auteur, mais les interprète d'une façon différente. Pour Parisi, le changement de teinte est dû à une oxydation lente de l'échantillon de départ, oxydation qui a échappé à Gain à cause de la méthode d'analyse utilisée par celui-ci : Gain en effet, ne détermine pas le degré d'oxydation du vanadium, mais oxyde ce corps en V^{5+} par l'eau de brome et dose gravimétriquement V^{5+} à l'état de V_2O_5. Une oxydation éventuelle du corps de départ ne saurait ainsi être mise en évidence.

Parisi au contraire utilise la méthode classique de dosage manganimétrique, qui lui permet de mettre en évidence une oxydation éventuelle. Toutefois les expériences que Parisi décrit pour appuyer son hypothèse sont assez bizarres , et conduisent à des résultats -résumés dans le tableau ci-dessous - dont le moins qu'on puisse dire est qu'ils sont paradoxaux :

Conditions	Couleur de la substance	$KMnO_4$ consommé	
		avant réduction	après réduction
Substance fraiche	rose lie de vin	16,1	16,1
Subst.en présence de CO_2	blanc sale	16,2	16,7
subst. sous vide	vert dans la partie supérieure	14,4	16,0
subst.en présence de O_2	noir	4	16,8

Parisi n'explique en aucune façon comment V_2O_4, $2H_2O$ a pu s'oxyder en présence de CO_2 ou sous vide !

Les travaux de ces deux auteurs laissent donc subsister un doute sur la nature précise du phénomène accompagnant le changement de teinte. Pour Gain, il s'agit d'un phénomène allotropique où une oxydation éventuelle du vanadium IV ne joue aucun rôle. Pour Parisi, le changement de couleur est dû à une oxydation plus ou moins profonde, et seulement à cela.

Dans cette étude purement qualitative, nous nous sommes proposés de mettre au point quelques méthodes expérimentales permettant de discuter les hypothèses avancées par ces deux auteurs.

II - PREMIERE SERIE D'ESSAIS :

Pour avoir une idée de ce phénomène, nous allons placer des échantillons de V_2O_4, $2H_2O$ rose en tubes scellés sous différentes atmosphères gazeuses, et nous suivrons leur évolution avec le temps.

Dans le tube 1, on fait le vide,
Dans le tube 2, on introduit de l'oxygène sec,
Dans le tube 3, on met de l'oxygène humide,
Dans le tube 4, on est sous air sec,
Dans le tube 5, on est en présence d'air humide,
Dans le tube 6, l'échantillon de V_2O_4, $2H_2O$ est maintenu dans l'eau en présence d'une atmosphère d'oxygène.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

tube 1 : aucun changement de teinte
tube 2 : aucun changement de teinte appréciable au bout de six mois
au bout de 8 mois, on observe l'apparition d'une teinte brun-verdâtre ;
tube 3 : changement de teinte rapide :
au bout de 4 heures : teinte brun verdâtre,
au bout de 22 heures : couleur vert-franc,
au bout de 48 heures : vert noir
finalement teinte noire.

tube 4 : aucun changement de teinte

tube 5 : l'échantillon commence à verdir au bout de 24 heures. au bout de 2 jours, il a pris une teinte verte qu'il conserve.

tube 6 : aucun changement de teinte appréciable au bout de plusieurs mois.

Ces diverses expériences suggèrent les remarques suivantes :

1) Il faut qu'il y ait de l'oxygène pour que le changement de teinte caractéristique apparaisse.

2) La pression partielle d'oxygène joue un rôle important sur la vitesse de transformation. Plus cette tension est élevée, plus la vitesse est grande. L'expérience (6) s'interprète très bien dans cette optique, puisque la transformation ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de l'oxygène dissous, dont la concentration est toujours très faible.

3) La présence d'oxygène n'est toutefois pas suffisante pour provoquer la transformation (expériences 2 et 4). Il faut aussi qu'il existe dans l'atmosphère gazeuse une certaine tension de vapeur d'eau. Il est probable que le brunissement constaté dans le tube 2 au bout de 8 mois provient de ce que le tube n'avait pas été au préalable sèché avec assez d'efficacité.

Il est d'ailleurs à noter que les échantillons de V_2O_4, $2H_2O$ non séchés au préalable sous vide, c'est-à-dire possédant encore de l'eau d'adsorption verdissent beaucoup plus vite dans les mêmes conditions que les échantillons préalablement séchés sous vide (une journée dans l'atmosphère de la salle).

Il n'est pas interdit de penser que la tension de vapeur d'eau introduit un facteur à prendre en considération, et que plus cette tension est grande, plus le changement de teinte est rapide.

Cette première série d'essais, justifie partiellement le point de vue de Parisi mais nous montre aussi que le mécanisme correspondant au

changement de teinte est certainement beaucoup plus complexe que celui proposé par cet auteur et ne saurait être une simple oxydation.

III - SECONDE SERIE D'ESSAIS :

Afin de préciser les idées précédentes, nous avons cherché à mesurer en fonction du temps, la quantité d'oxygène fixée sur un échantillon de V_2O_4, $2H_2O$.

L'appareil utilisé est très simple : il se compose d'un tube de Toricelli comportant une chambre latérale dans laquelle on introduit le produit.

On fait le vide dans l'appareil, on scelle la chambre latérale et l'on introduit ensuite une quantité déterminée d'oxygène, dont on peut mesurer la pression initiale.

- Une première expérience faite en présence d'oxygène sec (pression initiale 20 cm) a confirmé les résultats exposés précédemment : au bout d'un mois la tension d'oxygène n'a pas varié et l'aspect du produit n'a pas été modifié.

- Une seconde expérience a été conduite à la température de la salle en présence d'oxygène saturé de vapeur d'eau.

  Pression initiale en oxygène : 20 cm de mercure.

  La saturation en vapeur d'eau a été obtenue en introduisant quelques gouttes d'eau dans le tube de Toricelli (la phase liquide n'est donc pas dans ces conditions en contact avec l'hydrate).

Les résultats sont les suivants :

Temps	Nombre de moles d'O_2 fixées par mole de V_2O_4, $2H_2O$	Temps	Nombre de moles d'O_2 fixées par moles de V_2O_4, $2H_2O$	Temps	Nombre de moles d'O_2 fixées par mole de V_2O_4, $2H_2O$
1 jour	$7,73 \cdot 10^{-3}$	11 j.	$41,93 \cdot 10^{-3}$	23 jours	$61,27 \cdot 10^{-3}$
2 jours	$10,78 \cdot 10^{-3}$	12 "	$44,41 \cdot 10^{-3}$	24 "	$64,92 \cdot 10^{-3}$
3 jours	$16,68 \cdot 10^{-3}$ (vert)	13 "	$46,8 \cdot 10^{-3}$	27 "	$67,18 \cdot 10^{-3}$
5 jours	$27,07 \cdot 10^{-3}$	14 "	$47,43 \cdot 10^{-3}$	29 "	$72,47 \cdot 10^{-3}$
6 jours	$29,51 \cdot 10^{-3}$	15 "	$48,45 \cdot 10^{-3}$	30 "	$73,08 \cdot 10^{-3}$
7 jours	$32,36 \cdot 10^{-3}$	16 "	$56,30 \cdot 10^{-3}$	31 "	$71,45 \cdot 10^{-3}$
9 jours	$35,21 \cdot 10^{-3}$	20 "	$56,80 \cdot 10^{-3}$	33 "	$74,30 \cdot 10^{-3}$
10 jours	$35,41 \cdot 10^{-3}$	21 "	$59,04 \cdot 10^{-3}$	34 "	$76,1 \cdot 10^{-3}$

La courbe représentant ce phénomène (courbe 21) est comme précédemment une parabole dont l'équation est :

$$y = -1,85 \cdot 10^{-3} t^2 + 1,125 \cdot 10^{-3} t + 4,90 \cdot 10^{-3}$$

t étant exprimé en jours .

C'est au bout d'une semaine environ que l'échantillon est devenu vert. Le produit final obtenu après 41 jours correspond à la formule :

$$V_2O_{4,054} , 2,64\ H_2O$$

L'analyse volumétrique au permanganate confirme cette formule.

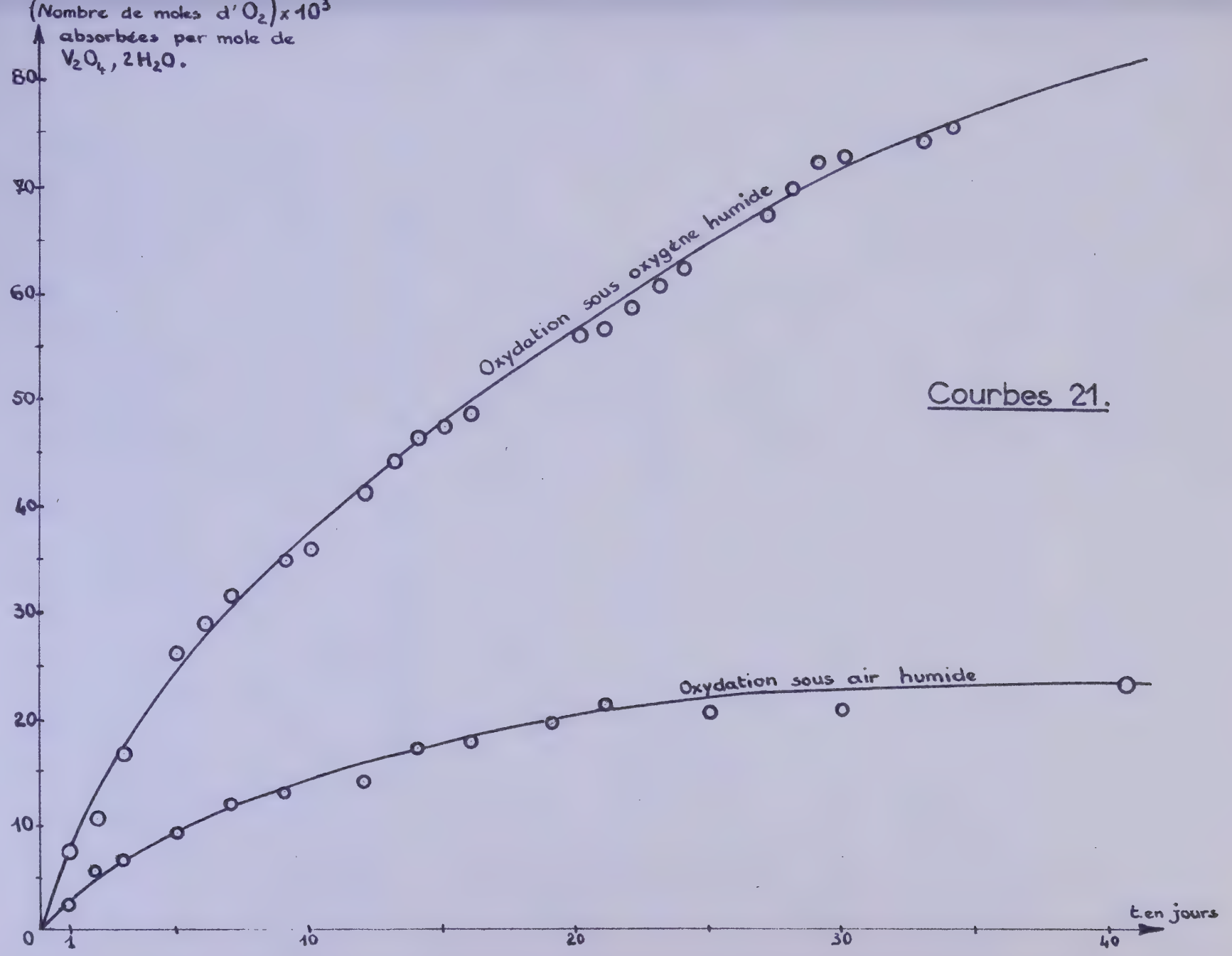
Ces résultats suggèrent quelques remarques importantes :

1) la coloration verte apparait dès qu'une quantité très faible d'oxygène a été fixée. Par exemple dans l'expérience II, cette coloration se manifeste alors qu'il ne s'est fixé que $17 \cdot 10^{-3}$ molécule gramme d'oxygène, et dans l'expérience III après la fixation de $13 \cdot 10^{-3}$ moles. Autrement dit, il suffit de moins de 2% d'oxygène pour obtenir le passage du rose au vert. Ce critère n'a toutefois qu'une valeur assez relative, l'oxydation ayant certainement lieu préférentiellement en surface, les échantillons ne sont pas homogènes et la teinte verte peut être localisée à la surface des grains.

2) Cette oxydation, comme nous l'avions déjà dit précédemment est d'autant plus rapide que la tension d'oxygène est plus élevée : au bout de 30 jours :

expérience II : $72 \cdot 10^{-3}$ moles d'oxygène fixée ($p_{initiale}$ 20cm)
expérience III: $22 \cdot 10^{-3}$ moles d'oxygène fixée ($p_{initiale}$ 15cm)

3) Dans le domaine étudié, les courbes d'oxydation ne manifestent aucune anomalie. Il ne semble donc pas que la teinte verte soit causée par la formation d'un composé défini. Toutefois l'absence probable d'homogénéité des échantillons rend ce point de vue discutable.


(Nombre de moles d'O_2) x 10^3
absorbées par mole de
V_2O_4, $2H_2O$.
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
10
20
30
40
t. en jours
Oxydation sous oxygène humide
Oxydation sous air humide

Courbes 21.

4) L'oxydation s'accompagne d'une importante variation de la teneur en eau des échantillons. Plus l'oxydation augmente, plus la teneur en eau augmente, tout au moins pour de faibles quantités d'oxygène fixé. Le rôle de la vapeur d'eau apparait donc ici clairement comme une nécessité.

Ces résultats intéressants sont donnés surtout à titre indicatif. Il nous a paru inutile de tracer d'une façon plus systématique des réseaux de courbes d'oxydation sous diverses tensions de vapeur. Les résultats que nous aurions pu obtenir avec l'appareillage utilisé seraient en effet erronés, pour les raisons suivantes :

- pour avoir des variations appréciables de pression, il faut utiliser des quantités relativement importantes de V_2O_4, $2H_2O$, et le produit obtenu est alors hétérogène.
- aucun dispositif ne nous permettait d'autre part, d'assurer la constance de la température, et les variations de celle-ci modifient bien entendu la vitesse du phénomène.
- enfin, ces mesures n'ont été conduites, ni à pression, ni à volume constant.

Nous nous proposons ultérieurement de reprendre ces essais dans des conditions de reproductibilité plus rigoureuses.

IV - TROISIEME SERIE D'ESSAIS : OXYDATION PAR L'EAU OXYGENEE :

Nous venons de constater que V_2O_4, $2H_2O$ rose s'oxyde lentement sous atmosphère humide. Nous avons cherché à obtenir ce phénomène rapidement et l'agent oxydant qui nous a semblé remplir le mieux, les conditions précédentes, c'est-à-dire apport d'eau et d'oxygène en même temps est l'eau oxygénée.

Nous avons donc fait agir une ou deux gouttes d'eau oxygénée sur un échantillon de V_2O_4, $2H_2O$. La poudre sous l'action de H_2O_2 prend une teinte rouge, qui disparait rapidement par malaxage pour donner finalement un corps vert.

On peut suggérer que sous l'action de H_2O_2, V_2O_4,$2H_2O$ est oxydé en acide pervanadique rouge instable qui se décompose spontanément à l'air en laissant un produit vert analogue d'aspect aux produits obtenus par oxydation par l'oxygène de l'air.

De nombreuses mesures ont été faites, quoique peu reproductibles, elles conduisent aux constatations suivantes certainement exactes au moins qualitativement :

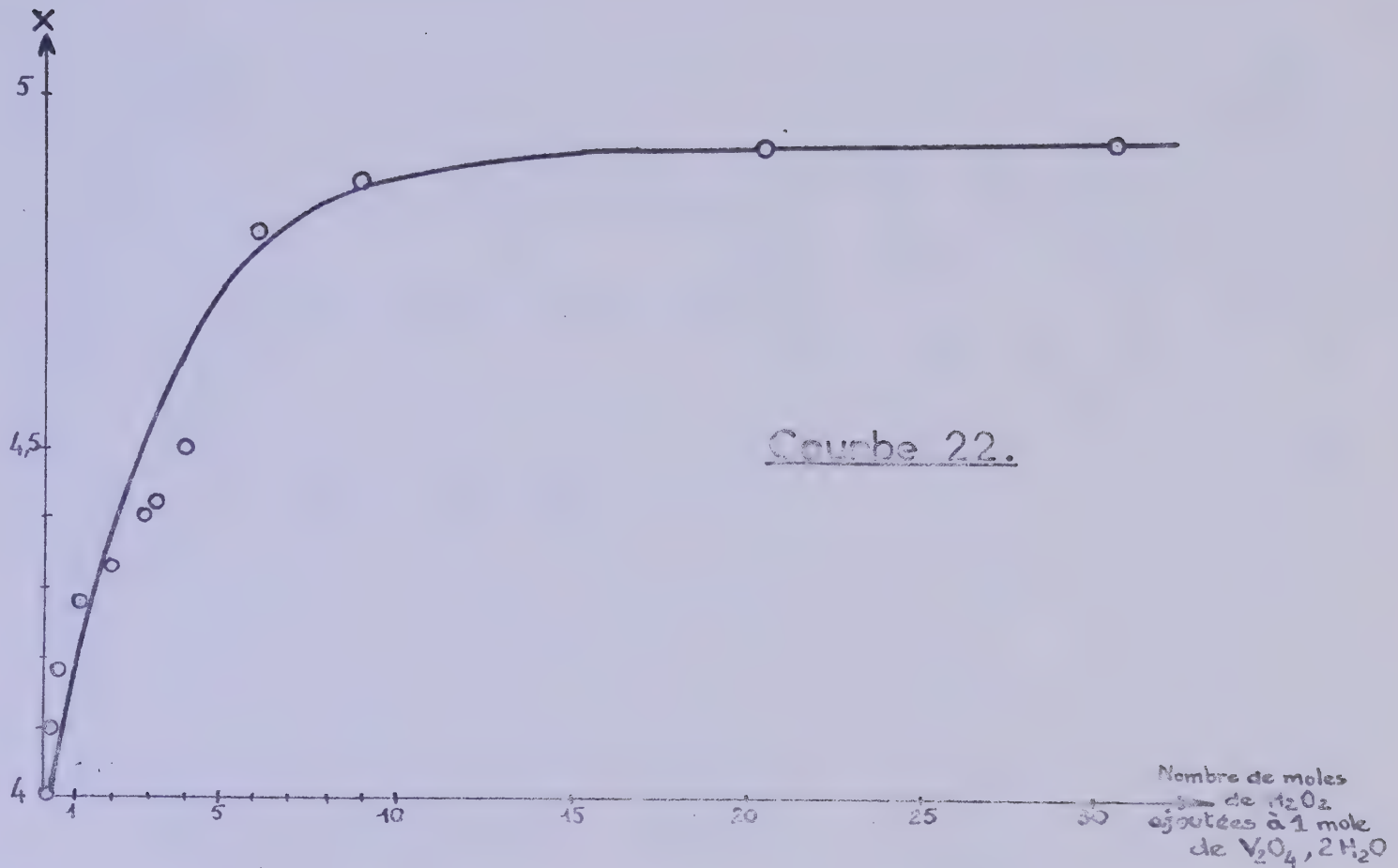
1) Lorsque l'on mélange une quantité donnée de V_2O_4, $2H_2O$ et un même volume d'eau oxygénée de concentration croissante, le produit final obtenu voit sa teinte varier du vert, au vert-noir, au noir et finalement au brun rouge.

2) Ces produits analysés ont pour formule V_2O_x, H_2O , x augmentant de 4 à 5 lorsque la concentration en H_2O_2 augmente.

Nous avons d'ailleurs obtenu les résultats suivants qui sont représentés par la courbe 22 :

Nombre de moles de H_2O_2 ajoutées à 1 mole de V_2O_4, $2H_2O$	x
0	4
0,089	4,10
0,33	4,18
0,988	4,28
2,096	4,33
3,137	4,40
3,320	4,42
3,978	4,48
4,06	4,5
5,94	4,81
8,84	4,89
20,4	4,931
30,8	4,934

En examinant cette courbe 22, il ne semble pas qu'il y ait d'étape intermédiaire correspondant à un composé ayant un degré d'oxydation bien défini.


X
5
4,5
4
1
5
10
15
20
25
30
Nombre de moles de H_2O_2 ajoutées à 1 mole de $V_2O_4, 2H_2O$

Courbe 22.

V - QUATRIEME SERIE D'ESSAIS :

Pour obtenir V_2O_4, $2H_2O$ bien cristallisé, nous avons dû le recuire en tube scellé. Durant ces essais, nous avons constaté que si l'eau introduite dans le tube n'a pas été dégazée au préalable par ébullition, V_2O_4,$2H_2O$ change de teinte durant la cuisson.

Nous devons certainement avoir durant l'opération une oxydation très légère dûeau peu d'oxygène dissous dans l'eau, oxydation que l'on ne peut d'ailleurs pas déceler par dosage volumétrique.

La teinte du produit final est jaune vert lorsque l'opération a lieu à 100°C, verte aux environs de 140°C et enfin bleue ~~foncé~~ vers 240°C.

Les produits obtenus ont été séchés puis analysés. Nous avons ainsi obtenu toute une gamme d'oxydes vanadeux plus ou moins hydratés :

Température en °C	Formule du produit obtenu	Teinte
100	V_2O_4 , $3,2H_2O$	jaune vert
126	V_2O_4 , $3,45\ H_2O$	vert clair
142	V_2O_4 , $4,12\ H_2O$	vert
150	V_2O_4 , $3,1\ H_2O$	vert
170	V_2O_4 , $1,62\ H_2O$	bleu vert
180	V_2O_4 , $0,57\ H_2O$	bleu vert
190	V_2O_4 ,	bleu vert
207	V_2O_4 ,	bleu foncé
~240	V_2O_4 ,	bleu foncé

Nous avons effectué une étude radiocristallographique des produits obtenus et avons constaté que leurs diagrammes de rayons X comportaient exactement les mêmes raies que celui obtenu lors de la cuisson de V_2O_4, H_2O à 184°C durant 7 heures.

Ces résultats sont extrêmement curieux.

Rappelons que si V_2O_4, $2H_2O$ est chauffé au-dessous de 190°C dans l'eau distillée bouillie et en atmosphère inerte, ce corps n'est modifié ni dans son aspect ni dans sa structure. Ce n'est qu'au-dessus de 180°C qu'il change de teinte et perd de l'eau. Les clichés de rayons X laissent alors apparaitre les raies de V_2O_4 cristallisé.

Par contre, comme nous venons de l'expliquer, si l'échantillon se trouve en présence d'une quantité d'oxygène même minime (oxygène dissous dans l'eau) les phénomènes sont totalement différents. A 100°C on observe un changement de teinte qui s'accentue au fur et à mesure que la température s'élève. Les quantités d'eau fixée après sèchage sous vide passent par un maximum pour une température voisine de 142°C, puis décroissent ensuite rapidement. Les clichés de rayons X restent identiques à eux-même, mais différent du cliché de V_2O_4 , $2H_2O$ rose.

Il est toutefois intéressant de les rapprocher des résultats obtenus lors de l'étude cristallographique systématique de mélange V_2O_4 - V_2O_5 en proportions variables. Anderson (23), Aebi (24), Hoscheck et Klemm (22) ont étudié en détail de tels mélanges. Quoiqué ces résultats ne soient sans doute pas définitifs, il semble bien qu'en ce qui concerne les oxydes de vanadium anhydres, il y a apparition rapide d'une nouvelle phase solide lorsque la teneur en oxygène est très légèrement supérieure à 2. Il n'est pas impossible que de tels faits ne se produisent aussi en ce qui concerne les hydrates, et qu'une oxydation même très faible, d'ailleurs indécelable par dosage au permanganate suffise pour modifier la teinte des corps obtenus.

Nous ne voyons que cette explication qui puisse satisfaire les phénomènes observés.

VI - CONCLUSION :

Ce chapitre pose beaucoup plus de problèmes qu'il n'en résout et il serait normal de consacrer à l'étude de ces phénomènes, au lieu de ces quelques pages, au moins tout un travail.

Quoiqu'il en soit, l'étude que nous avons faite conduit aux idées suivantes :

- il est peu probable qu'il existe un composé vert bien défini (le composé signalé par Glemser et Schwarzmann(7) a en fait été obtenu par des voies très différentes).

- les corps cristallisés ont, et ceci est en accord avec les affirmations de Gain, une structure cristallographique totalement différente du composé rose.

- il semble que ces corps verts, contrairement à l'opinion de Gain ne puissent être considérés comme des variétés allotropiques de V_2O_4, $2H_2O$ rose, puisque le changement de teinte dans la plupart des expériences faites s'accompagne d'une oxydation.

  Toutefois dans la dernière série d'essais décrite (tubes scellés), l'identité entre les clichés de rayons X des composés verts et les clichés de rayons X du composé V_2O_4, $2H_2O$ bleu obtenu par réhydratation à 184°C de $(V_2O_4, H_2O)_2$ rend cette conclusion discutable. Il n'est pas impossible qu'il existe au moins une voie d'accès permettant d'obtenir des composés ayant la structure cristallographique de V_2O_4, $2H_2O$ vert, sans qu'à aucun moment il y ait eu d'oxydation.

- Enfin, et même en admettant qu'une oxydation soit nécessaire, elle ne saurait entrer seule en ligne de compte pour expliquer les phénomènes observés, elle doit nécessairement s'accompagner d'une hydratation.

  Quoiqu'il en soit, nous avons constaté que ces composés verts obtenus par oxydation étaient plus difficiles à déshydrater que V_2O_4, $2H_2O$ et que chauffés à 800°C sous vide, ils perdaient l'oxygène qu'ils venaient de fixer pour donner V_2O_4 cristallisé.

C O N C L U S I O N

De nos travaux, il découle, en accord avec Glemser et Swarzmann, que V_2O_4, $2H_2O$ est un composé bien défini.

Sa déshydratation isotherme sous vide à différentes températures nous a permis de constater que les deux molécules d'eau qu'il renferme ne jouaient pas le même rôle.

La première peut être éliminée assez aisément, et est susceptible de se fixer à nouveau de façon réversible. La chaleur mise en jeu au cours de la déshydratation étant de l'ordre de grandeur de la chaleur de vaporisation de l'eau, il n'est pas déraisonnable de penser que cette première molécule d'eau préexiste à l'intérieur du réseau et fait partie constitutive de celui-ci. La seconde ne s'élimine que plus difficilement et par un mécanisme différent.

Nous pensons que cette seconde molécule ne préexiste pas dans le réseau mais se forme au cours du chauffage par une réaction du type :

$$OH^- + OH^- \longrightarrow OH_2 + O^=$$

Dans cette optique "le dihydrate de l'oxyde vanadeux" de Gain, devrait être nommé : hydrate d'hydroxy-oxyde vanadeux et formulé de la façon suivante :

$$V_2O_3(OH)_2 , H_2O .$$

A première vue, cette hypothèse n'est pas en accord avec les conclusions que Mme Cabanes-Ott tire de l'étude du spectre d'absorption infra-rouge de "l'hydrate rose de Gain" ; elle considère ce composé comme un hydroxyde de vanadium $VO(OH)_2$ et non comme un oxyde hydraté.

Cependant les résultats de ses recherches sur la nature des deux groupements hydroxydes peuvent être rapprochés de nos propres conclusions. Mme Cabanes Ott considère que ce composé du vanadium IV renferme deux groupes hydroxyles liés, l'un fortement, l'autre faiblement, ce dernier à notre avis pourrait correspondre à la molécule d'eau préexistante que nous mettons en évidence dans la formule $V_2O_3(OH)_2$, H_2O, que nous proposons .

La déshydratation de cet hydrate d'hydroxy-oxyde vanddeux nous a permis de mettre en évidence vers 140°C un composé intermédiaire $V_2O_3(OH)_2$, que nous avons appelé $(V_2O_4,H_2O)_1$ et qui est susceptible de se réhydrater entièrement.

A 140°C ce $V_2O_3(OH)_2$ se transforme en V_2O_4, H_2O composé alors non réhydratable.

Au dessus de 140°C on a alors :

$$V_2O_4,\ H_2O \longrightarrow V_2O_4 + H_2O$$

Une réhydratation de V_2O_4 réalisée dans des conditions opératoires normales nous ramène à V_2O_4, H_2O .

C'est ce V_2O_4,H_2O véritable hydrate de l'oxyde vanddeux que nous avons appelé durant notre étude $(V_2O_4,H_2O)_2$

Ainsi nous avons les réactions :

$$V_2O_3(OH)_2,\ H_2O \rightleftharpoons H_2O + V_2O_3(OH)_2$$

$$V_2O_3(OH)_2 \longrightarrow V_2O_4,\ H_2O \quad \text{à } 140°C$$

$$V_2O_4,\ H_2O \rightleftharpoons V_2O_4 + H_2O$$

Ce qui nous permet de conclure à l'existence de deux composés de formule globale identique V_2O_4, H_2O ; l'un étant un hydroxy-oxyde vanadeux $V_2O_3(OH)_2$; l'autre un véritable hydrate de l'oxyde vanadeux V_2O_4, H_2O.

Par ailleurs, nous avons montré que l'oxyde vanadeux anhydre existe sous deux variétés allotropiques :

l'une amorphe obtenue à moins de 360°C,

l'autre cristallisée existant au delà de cette température.

Mais contrairement aux affirmations de Flood et Kleppa, il ne semble pas qu'il existe plusieurs variétés de V_2O_4 cristallisées.

Enfin l'étude qualitative de l'oxydation de l'hydrate d'hydroxy oxyde de vanadium IV, nous a conduit à un composé vert que Parisi a déjà mentionné. Cependant ce produit ne résulte pas d'une oxydation simple mais il s'y juxtapose une hydratation qui est indispensable pour que le phénomène d'oxydation apparaisse.

Toutefois, ce changement de teinte se produisant pour une quantité d'oxygène fixée excessivement faible, l'hypothèse de deux variétés allotropiques présentée par Gain n'est pas déraisonnable à priori.

Notons enfin que nous avons réussi à préparer, par réhydratation sous pression à 160°C de l'hydrate V_2O_4, H_2O , un nouvel hydrate de formule V_2O_4, $2H_2O$ et d'une couleur bleu intense. Il semble bien que cet hydrate bleu soit bien une variété allotropique de l'hydrate rose de Gain. Il est toutefois curieux de constater que cet hydrate bleu a même structure cristallisée que les composés verts...

Les relations entre ces divers hydrates sont certainement très complexes mais aussi bien intéressantes. Nous nous proposons ultérieurement de les étudier plus en détail.

BIBLIOGRAPHIE

1 - Flood et Kleppa . J . Am. Chem. Soc. 69. - 998 - 1947

2 - Rohrer, Lanford et Kiehl. J.Am. Chem. Soc. 64 - 2810 - 1942

3 - Gain C.R. - 1906 - 823

Thèse Sciences Paris 1908

Ann.Chim.Phys [8] - 14 - 248, 270 - 1908

4 - Crow - J.Chem.Soc. [London] 30 - 454 - 1876

White Phys.Rev. 33 - 538 - 1929

5 - Berzelins. Akad Handl. Stockholm 1 - 1881

Schweiggers J. 62 - 323 - 1831

- 63 - 26 - 1831

Pogg. Ann. 22 - 1 - 1831

Ann.Chim.Phys. [2] - 47 - 337 - 1831

Phil.May. [2] - 10 - 321 - 1831

[2] - 11 - 7 - 1832

6 - Parisi Gazetta Chimica Italiana 843 - 1926

7 - Glemser et Schwarzmann Z. anorg.allg.Chem. 278 - 1955 - 249 -

8 - Guyard - Bull.Soc.chim. [2] - 25 - 350 - 1876

9 - Duval - Traité de micro analyse Minérale t II p. 135 (1955) .

Pascal - Traité de Chimie Minérale t. XII p. 63 (1958)

Charlot. Analyse quantitative Minérale p. 734 (1955)

10 - Rudorff et Walter - Z a.org. chem. 285-293 - 1956

11 - Lafitte Bull.Soc.chim. Fr - 1218 - 1959

12 - Haladjian et Carpéni - Bull.Soc.chim.Fr. 1629 - 1960

13 - J.Roch - C. R. 249 , 1959 p. 56

14 - Mme Cabannes - Ott - Annales de Chimie 13ème série juillet août 1960 tome 5

15 - Waals, J.H. van der, et Platte Rec.trav.chim. 75, 912 - 1956

16 - Barret Bull.Soc.Chim.Fr. 912 - 1459 - 1957

Bull.Soc.Chim.Fr. 376 - 1958

17 - P. Süe C.R. - 1932 - 1745

18 - Buff et Vohler Liebigs Ann. 110 - 277 - 1859

19 - Roscoc. Phil Trans. 158 - 1 - 1868
" " 159 - 679 - 1869
" " 160 - 317 - 1870
Proc.Roy.Soc. 16 - 220 - 1868
" " 18 - 37 - 316 - 1870
J.Chem.Soc. 21 - 322 - 1868
" " 20 - 37 - 1869
" " 21 - 183 - 1870
Phil. May [4] - 35 - 307 - 1868
" " [4] - 39 - 146 - 1870
" " [4] - 40 - 62 - 1870

Liebigs Ann.Suppl. 6 - 82
" " " 7 - 70
" " " 8 - 95

20 - Sabatier et Senderens - C.R. 114 - 1431 - 1892
C.R. 115 - 236 - 1892

21 - Ditte C.R. - 101 - 698 - 1487 - 1885
Ann.Chem.Phys. [6] - 13 - 190 - 1888

22 - Hoschek et Klemm Z anorg.chem. 278 - 249 - 1955

23 - Anderson - Chemical Abstracts 47 - 11876 - 1953

24 - Aebi - CA - 42 - 4038 - 1948.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION page 1

CHAPITRE I : L'Hydrate rose de Gain 4

CHAPITRE II - Première partie : Etude statique préalable des tensions de vapeur 13

CHAPITRE II - Deuxième partie : Dispositif employé pour l'étude de la déshydratation 22

CHAPITRE II - Troisième partie : Déshydratation sous vide 27

CHAPITRE II - Quatrième partie : Déshydratation sous tensions de vapeur d'eau 47

CHAPITRE II - Cinquième partie : Cycles de déshydratation et de réhydratation 54

CHAPITRE III : Etude qualitative de l'oxydation de $V_2O_4, 2H_2O$ 72

CONCLUSION 82

BIBLIOGRAPHIE 85